This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

vielleicht
werden kö
anliegende
der Cranic
dieser Auff
externa de
nicht die
interna Sc
dann als
ventralen
unter dies
dem Chor
müsste da
durchbohrt
sich erweis

Diese
vielleicht
über ebens
mann ver
oxus mit d

Bei d
Thiere hat
histologisc
verwendet,
führen kön
Chordasch
der Chorda
Gewebe ge
cuticulare
und es ist
epithelzelle
Substanz z
von *Acipe*
leimgebend
gewebe.

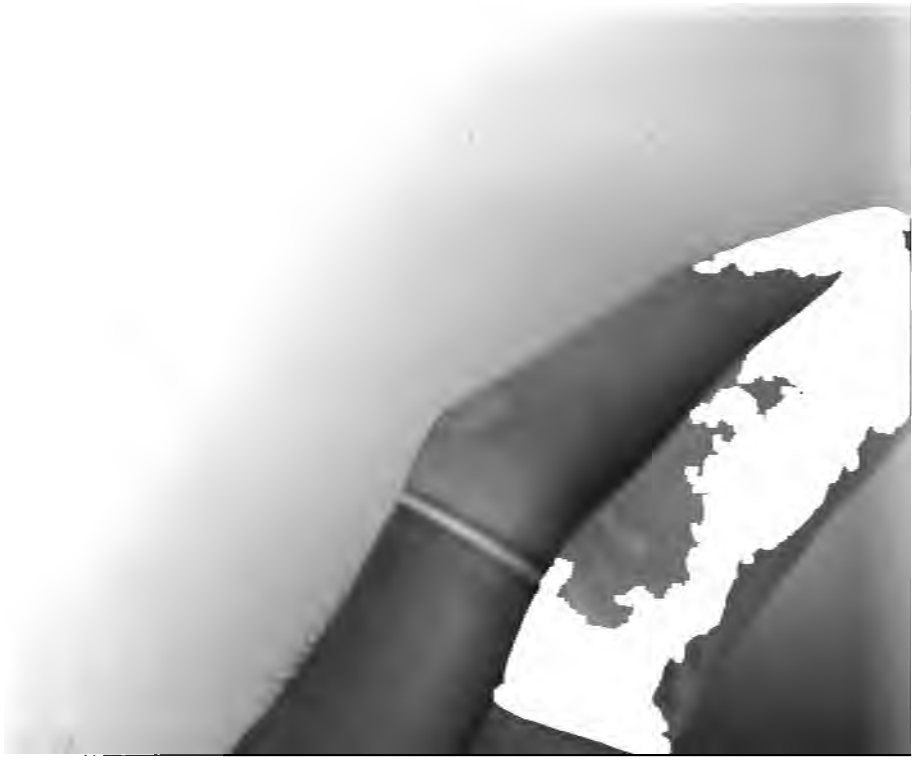
Für *P*
gewiesen z
sicht, die

local entwickeltes Chordaepithel
, während die Chordaplatten
makörpern gewissermassen den
ntwicklungsgeschichtlich homo
g besässe dann der *Amphioxus*
nioten homologe Scheide; diese
rscheide des *Amphioxus*, sonder
der's. Der Faserscheide der Cra
mente die Längsfaserzüge an der
daröhre des *Amphioxus* homolog
Längsfasern liegenden Zellenlage
pithele der Cranioten. Bei diese
allerdings die von den eigenthümlich
Faserscheide als nicht von der Chor
n.

Homologien sind möglich; sie werd
n entwicklungsgeschichtlichen Thats
unhaltbar erweisen, wie die seinerz
uchte Vergleichung der Chordaplatte
r Faserscheide der Cranioten.
r Vergleichung der Chordascheiden
Lwoff (21) und in ähnlicher Weise
he und histogenetische Vorstellungen
welche leicht zu missverständlichen
nnen. Beide stellen cuticulare und
eiden in Gegensatz und identificiren
a gebildet und bindegewebig mit
ebildet, was durchaus nicht zulässig
e Chordascheiden, welche aus Bindege
t ein ganz unberechtigtes Vorurtheil,
llen nicht im Stande sein sollen, echte
e zu produciren. Die Faserscheide von
enser ist, wie ich direct nachgewiesen
end und besteht aus fibrillärem, aber

Petromyzon glaube ich ferner mit neuen
zu haben, dass die fast allgemein
e Faserscheide stamme vom Chordaepithel

Stanford Univ
3 6105 00
Star
In order
please ret
not later t



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

HUNDERTVIERTER BAND.

WIEN, 1895.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CIV. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1895. — HEFT I BIS X.

(MIT 5 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1895.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

063
V66 1s
171852

INHALT.

Seite

I. Sitzung vom 10. Jänner 1895: Übersicht 3
II. Sitzung vom 17. Jänner 1895: Übersicht 19
III. Sitzung vom 24. Jänner 1895: Übersicht 42
IV. Sitzung vom 7. Februar 1895: Übersicht 47
V. Sitzung vom 14. Februar 1895: Übersicht 222
VI. Sitzung vom 21. Februar 1895: Übersicht 224
VII. Sitzung vom 7. März 1895: Übersicht 229
VIII. Sitzung vom 14. März 1895: Übersicht 290
IX. Sitzung vom 21. März 1895: Übersicht 291
X. Sitzung vom 4. April 1895: Übersicht 295
XI. Sitzung vom 25. April 1895: Übersicht 381
XII. Sitzung vom 9. Mai 1895: Übersicht 385
XIII. Sitzung vom 16. Mai 1895: Übersicht 439
XIV. Sitzung vom 24. Mai 1895: Übersicht 440
XV. Sitzung vom 14. Juni 1895: Übersicht 445
XVI. Sitzung vom 20. Juni 1895: Übersicht 468
XVII. Sitzung vom 4. Juli 1895: Übersicht 491
XVIII. Sitzung vom 11. Juli 1895: Übersicht 530
XIX. Sitzung vom 10. October 1895: Übersicht 635
XX. Sitzung vom 17. October 1895: Übersicht 768
XXI. Sitzung vom 24. October 1895: Übersicht 770
XXII. Sitzung vom 7. November 1895: Übersicht 775
XXIII. Sitzung vom 14. November 1895: Übersicht 790
XXIV. Sitzung vom 21. November 1895: Übersicht 798
XXV. Sitzung vom 5. December 1895: Übersicht 801
XXVI. Sitzung vom 12. December 1895: Übersicht 806
XXVII. Sitzung vom 19. December 1895: Übersicht 838

Andreasch R., Über Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure. (I. Abhandlung) 25
— Über Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure. (II. Abhandlung) 648
— Zur Kenntniss der Thiohydantoïne. (III. Abhandlung) . . 664

Seite

Baczewski M., Chemische Untersuchung der Samen von *Nephelium lappaceum* und des darin enthaltenen Fettes 715
Blumenfeld S., Über Cinchomeronsäurederivate 552
Brunner K., Eine neue Bildungsweise des *Pr* 2-, 3-Dimethylindols 198
— Über eine neue aus dem Isobutylidenhydrazin gewonnene Base. (Mit 1 Textfigur) 730
Cohn P., Zur Kenntniss des *o*-Phenobenzylamins und des Cyclophenylenbenzylidenoxyds. (Mit 1 Textfigur) 365
— Über Tetraalkyldiamidoazonaphtalin. (Mit 1 Textfigur) . . 639
Diamant J., Über die directe Einführung von Hydroxylgruppen in Oxychinoline 619
Donciu L., Über die Einwirkung von Chlor auf den Äthylenalkohol (1, 2-Äthandiol) 7
Fortner P., Notiz über das Cinchotenin 49
Georgievics G., v. und *Löwy E.*, Über das Wesen des Färbeprocesses. Vertheilung von Methylenblau zwischen Wasser und mercerisirter Cellulose 309
— Zur Kenntniss der gefärbten Rosanilinbasen 808
Goldschmiedt G., Neue Bildungsweise des Diphtalyls 21
— und *Schranzhofer F.*, Über die Hydrazone des Fluorenons und seiner Substitutionsproducte. (I. Mittheilung) 673
Glücksmann C., Zur Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutyrat 759
Gregor G., Zur Constitution des Resacetophenons 470
— Über die Einwirkung von Jodäthyl auf β-resorcylsaures Kalium 747
Haiser F., Zur Kenntniss der Inosinsäure 205
Herzig J., Studien über Quercetin und seine Derivate. (XI. Abhandlung) 315
— und *Meyer H.*, Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff 458
— Über Haematoxylin und Brasilin. (III. Abhandlung) . . . 777
Hirsch R., Über Papaveraldoxim 694
Jolles A., Über eine einfache und empfindliche Methode zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Quecksilber im Harn 543
Knoll R. J. und *Cohn P.*, Über *o*-Bromphenylnaphtylketon . . . 268
Kohn E., Einige Derivate der Galaktonsäure 324
Konek F., v., Über Hydrirungsversuche mit Cinchonin 297
Kostanecki St., v. und *Tambor J.*, Über einen weiteren synthetischen Versuch in der Gentisinreihe 791
Kulisch V., Zur Kenntniss der Condensationsvorgänge zwischen *o*-Toluidin und α-Diketonen, sowie α-Ketonsäureestern. (Mit 1 Textfigur) 386
Lieben Ad., Über Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur 231
Liebermann C., Zur Formel der Quercetinderivate 195

Seite

Lippmann E. und *Fleissner F.*, Über das Apochinin und seine Äther. (I. Mittheilung) 62

— und *Fleissner F.*, Über die Hydrirung des Chinins 481

Mauthner J. und *Suida W.*, Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. (III. Abhandlung.) (Mit 1 Textfigur) 817

Meyerhoffer W., Über reciproke Salzpaare. (I. Abhandlung) . . . 840

Natterer K., Über einige von dem Botaniker Dr. Otto Stapf aus Persien mitgebrachte salzhaltige Erd- und Wasserproben und deren Beziehungen zu Meeresablagerungen. Mit einem Anhang, enthaltend die Analyse einer Wasserprobe aus dem Gaukhane-See, ausgeführt von Dr. Adolf Heider (†) . . . 495

Oettinger K., Über die Umwandlung des Triamidophenols in 1-, 2-, 3-, 5-Phentetrol 272

— Zur Kenntniss der Acetylproducte des Triamidophenols . 284

Pollak F., Über den Nicotinsäureäthylester und die Überführung desselben in β-Amidopyridin 73

Pum G., Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchotin und Hydrochinin 55

Schröller H., Beiträge zur Kenntniss der Albumosen. (II. Mittheilung) 448

Senkowski M., Zur Kenntniss der Constitution der Cholsäure . . 803

Skraup Zd. H., Über Cinchonin und Cinchotenin 90

Vortmann G., Elektrolytische Bestimmung der Halogene. (II. Mittheilung) 533

Wegscheider R., Über die Affinitätsconstanten der mehrbasischen Säuren und der Estersäuren 111

— Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung 117

Welbel B. und *Zeisel S.*, Über die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin und eine auf diese gegründete Methode der quantitativen Bestimmung des Furfurols aus Pentosen und Pentosanen. (I. Mittheilung) 335

Weidel H. und *Niemilowicz L.*, Über die Bildung von Thiazolderivaten aus Harnsäure 580

— und *Murmann E.*, Zur Kenntniss einiger Nitroverbindungen der Pyridinreihe 608

Zulkowski K., Zur Chemie des Corallins und Fuchsins 393

I. SITZUNG VOM 10. JÄNNER 1895.

Das w. M. Herr Oberbergrath E. Mojsisovics Edler v. Mojsvár überreicht als Mitglied des internationalen Comité für die geologische Karte von Europa im Auftrage des k. k. Ministeriums für Cultus und Unterricht die erschienene I. Lieferung eines für die kaiserl. Akademie bestimmten Freiexemplares dieser Karte. (Massstab 1 : 1,500.000.)

Der Ausschuss der Gesellschaft zur Förderung der naturhistorischen Erforschung des Orients in Wien übermittelt den Aufruf, die Statuten und das Arbeitsprogramm dieser Gesellschaft.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender schaffender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine im physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von Prof. Dr. G. Jaumann, betitelt: »Inconstanz des Funkenpotentials«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Wien übersendet mit Bezug auf seine in der Sitzung vom 13. December v. J. gemachte vorläufige Mittheilung die von ihm und Herrn G. H. Bryan ausgeführte Arbeit: »Über eine mechanische Analogie des Wärmegleichgewichtes zweier sich berührender Körper«.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz übersendet: »Anatomisch-physiologische Untersuchungen über das

tropische Laubblatt; II. Über wassersecernirende und -absorbirende Organe« (II. Abhandlung).

Die Herren Dr. J. Elster und H. Geitel, beide Oberlehrer am herzogl. Gymnasium in Wolfenbüttel, übersenden eine weitere gemeinschaftliche Arbeit, betitelt: »Elektrische Beobachtungen auf dem Sonnblick« (Nachtrag).

Herr Prof. Rudolf Andreasch an der k. k. Staatsoberrealschule in Währing (Wien) übersendet eine Abhandlung: »Über Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über einen einfachen Apparat zur Elektrolyse unter dem Mikroskope auch bei geringem Focalabstande der benützten Objecte, welcher sich auch zu elektro-physiologischen Versuchen mit Infusorien und Bacterien eignet«, von Dr. Wilhelm Kaiser, k. k. Polizei-Commissär in Floridsdorf.
2. »Ein Blick in das geheime Weben der Natur. (Eine naturwissenschaftliche Abhandlung, enthaltend die Grundzüge einer neuen Chemie)«, von Herrn Adolf Kratschmer, Schulleiter in Gr. Radischen (N.-Ö.).
3. »Über den zwischen den Abplattungen von Rotationsellipsoiden überhaupt und den zwischen den Abplattungen der Planeten Erde, Jupiter und Saturn insbesondere wahrscheinlich bestehenden Zusammenhang«, von Herrn Franz Trenkna, k. k. Steuer-Inspector in Wien.

Ferner legt der Secretär ein von dem vorgenannten Herrn F. Trenkna behufs Wahrung der Priorität eingesendetes versiegeltes Schreiben vor, welches die Aufschrift führt: »Über den zwischen den Excentricitäten der Bahnen der acht Hauptplaneten und den Excentricitäten der Erd- und Mondbahn wahrscheinlich bestehenden inneren Zusammenhang«.

Das w. M. Herr k. u. k. Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer überreicht eine Abhandlung des c. M. Herrn Director Th. Fuchs

in Wien, betitelt: »Studien über Fucoiden und sog. Hieroglyphen«.

Das w. M. Herr k. und k. Hofrath Director Dr. F. Steindachner überreicht eine Mittheilung von Dr. Rudolf Sturany in Wien: »Bestimmungsliste der von Herrn Dr. Konrad Natterer auf S. M. Schiff „Taurus" im Marmara-Meere gedredschten Mollusken«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner überreicht eine vorläufige Mittheilung: »Über den feineren Bau der Chorda dorsalis der Cyclostomen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Konrad Natterer: Tiefseeforschungen im Marmara-Meer auf S. M. Schiff »Taurus«.

Ferner überreicht Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Leon Donciŭ: »Über die Einwirkung von Chlor auf das Äthylenglycol«.

Das w. M. Herr Prof. A. Schrauf überreicht eine im mineralogischen Museum der k. k. Universität von Herrn Dr. P. Philipp Heberdey ausgeführte Untersuchung: »Über künstliche Antimonit- und Wismuthkrystalle aus der k. k. Hütte in Přibram«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine von ihm und Herrn F. Fleissner im III. chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: »Über das Apochinin und seine Äther«.

Schliesslich legt der Vorsitzende, Herr Prof E. Suess, einige ihm von Herrn Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, zugekommenen Abbildungen seiner neuesten Mondarbeiten vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Dubois E., *Pithecanthropus erectus.* Eine menschenähnliche Übergangsform aus Java. (Mit 2 Tafeln und 3 Textfiguren.) Batavia, 1894; 4°.

Helmholtz H. v., Handbuch der Physiologischen Optik. IX. Lieferung. Hamburg und Leipzig, 1894; 8°.

Internationale geologische Karte von Europa (Massstab 1 : 1,500.000), beschlossen durch den internationalen Geologen-Congress zu Bologna im Jahre 1881, ausgeführt nach den Beschlüssen einer internationalen Commission, mit Unterstützung der Regierungen, unter der Direction der Herren Beyrich und Hauchcorne. I. Lieferung, enthaltend die Blätter A I, A II, B I, B II, C IV und D IV sammt Farbenschema. Berlin, 1894; Folio.

Statistischer Bericht über die volkswirthschaftlichen Zustände des Erzherzogthums Österreich unter der Enns im Jahre 1890. An das k. k. Handels-Ministerium erstattet von der Handels- und Gewerbekammer in Wien. I. Bd. Gewerbestatistik. Wien, 1894; 4°.

Über die Einwirkung von Chlor auf den Äthylenalkohol (1, 2-Äthandiol)

von

Leon Donciu.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Im Jahre 1863 hat A. Mitscherlich[1] die Einwirkung des Chlors auf das Äthylenglycol studirt und war dabei zu zwei Gruppen von Verbindungen gelangt. Die eine siedete zwischen 108° und 200° und erwies sich chlorhältig, die andere war chlorfrei und begann gegen 200° zu sieden.

Aus den chlorfreien Producten konnte Mitscherlich zwei Verbindungen isoliren: Die eine war fest, krystallinisch und schmolz bei 39°. Sie bestand aus gleich vielen Atomen Kohlen- und Wasserstoff, während das Verhältniss des Sauerstoffes zu den genannten Elementen nicht bestimmt werden konnte. Die andere, chlorfreie Verbindung stellte eine ölige Flüssigkeit dar, welche bei 240° zu sieden begann und »deren Zusammensetzung durch das Verhältniss

3 Atome Kohlenstoff: 3 Atome Wasserstoff: 2 Atome Sauerstoff«

ausgedrückt wurde.[2]

Da indessen Mitscherlich keine genaueren Daten über die von ihm erhaltenen Körper angibt und auch die in Aussicht gestellte Fortsetzung der Arbeit unterblieben ist, so habe ich über Anregung des Herrn Hofrathes Prof. Ad. Lieben die Ver-

---

[1] C. r. 56, p. 188.

[2] In diesen Angaben ist H = 1, C = 6, O = 8 gemeint.

suche Mitscherlich's wieder aufgenommen, in der Hoffnung, vielleicht auf diesem Wege zum Glycolaldehyd zu gelangen.

Das zu den Versuchen nöthige Glycol stellte ich selbst nach der üblichen Methode[1] aus Äthylenbromid, reiner Pottasche und Wasser dar. Es war fast wasserfrei und siedete bei 193—197°.

Vorversuche. Bei dem ersten Versuche wurde Glycol bei gewöhnlicher Temperatur 18, beim zweiten 30 Stunden gechlort. Nur bei dem zweiten Versuche gelang es mir, Spuren einer Entwickelung von Chlorwasserstoff nachzuweisen.

Nach dem Einleiten von CO_2 blieb die Flüssigkeit völlig klar. Durch Destillation der bei diesen Versuchen erhaltenen Körper konnte ich aus ihnen Glycolchlorhydrin, unverändertes Glycol und wenig braunen Rückstand gewinnen.

Die Menge der bei der Chlorung sich entwickelnden Salzsäure wuchs bei einem dritten Versuch, bei dem acht Tage lang fortgesetzt Chlor eingeleitet wurde. Nach dem Durchleiten von CO_2 durch die Flüssigkeit blieb dieselbe wasserklar und farblos. Sie roch noch deutlich nach Salzsäure und zeigte eine Gewichtszunahme um 20% (bei 50 *g* Glycol um circa 11 *g*) gegenüber dem Glycol. Bei der Destillation im schwach luftverdünnten Raume entwickelten sich grössere Mengen von HCl, bis bei 200° eine Flüssigkeit überdestillirte, während ein ziemlich dickflüssiger, brauner Rückstand zurückblieb. Aus dem Destillat konnten Chlorhydrin und Glycol isolirt werden.

Der Rückstand lieferte, weiter destillirt, zwischen 210° bis 240° einige brenzliche Destillate. Bei einer erneuerten Destillation gingen die Destillate bei viel niedrigerer Temperatur über.

Da die Einwirkung des Chlors auf das Glycol bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge verläuft und auch Mitscherlich keine Angabe macht, bei welcher Temperatur er operirt hatte, um zu den zwei chlorfreien Producten zu kommen, so versuchte ich, das Chlor bei einer Temperatur einwirken zu lassen, welche dem Siedepunkte des Glycols nahe liegt.

[1] Zeller, Hüfner, J. pr. Ch. (2) 11, 229. — Erlenmeyer, Ann. 192, 255.

Die Operation wurde folgendermassen durchgeführt:

In einem Rundkolben mit ziemlich langem Hals von circa 200 cm^3 Inhalt wurden 50 *g* Glycol bei 140° erhitzt. Der Kolben war mit einem Pfropfen versehen, der drei Bohrungen enthielt. Durch die eine ging das Rohr eines Liebig'schen Kühlers, der mit einer Vorlage und einem Natronkalkthurm verbunden war; die zweite trug ein Thermometer, welches in das Glycol tauchte; durch die dritte ging ein Chloreinleitungsrohr bis zum Kolbenboden. Sowie die Temperatur 140° erreicht hatte, wurde trockenes Chlor in sehr langsamem aber continuirlichem Strome eingeleitet und dabei die Temperatur allmälig auf 160° gesteigert. Nachdem eine grössere Menge überdestillirt war und die Destillation aufzuhören schien, wurde der Kolben allmälig bis auf 180° erhitzt, und diese Temperatur schliesslich beibehalten, bis nichts mehr überzugehen schien. Die ganze Reaction dauerte circa 11—15 Stunden.

Hiebei wurde ein Destillat erhalten, durch welches trockene Kohlensäure geleitet wurde. Es war wasserklar, farblos und roch noch bedeutend nach Salzsäure. Sein Gewicht betrug circa 46 *g*.

Zum Zwecke des Neutralisirens und Trocknens wurde es in die zehnfache Menge reinen, trockenen Äthers gegossen; der darin unlösliche Theil (wegen anhaftender HCl und H_2O) durch Umschütteln in Suspension erhalten und das Ganze mit trockener Pottasche versetzt. Der Äther wurde unter Benützung einer Wurtz'schen Fractionirröhre abdestillirt und der Rückstand ausfractionirt. Dabei konnten (von 50 *g* Glycol) 20 *g* Äthylenchlorhydrin vom Siedepunkt 127—131° erhalten werden.

Eine Chlorbestimmung des gereinigten Productes (Siedepunkt 129° uncorr.) nach Carius ergab folgende Zahlen:

0·297 *g* Substanz lieferten 0·524 *g* AgCl.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C_2H_5ClO
Chlor.....	43·43	44·00

Der Kolbenrückstand, welcher im Chlorstrome selbst bei 200° kein Destillat mehr geliefert hatte, stellte nach dem Erkalten eine röthlichgelbe, zähe Masse dar und roch nach Salzsäure. Diese wurde wie oben durch Einleiten von CO_2 in die noch warme Flüssigkeit grösstentheils verjagt und der Rückstand, welcher circa 20 *g* wog, so oft mit reinem Äther im Kolben selbst geschüttelt, bis nichts mehr in ihn überging. Der Äther wurde jedesmal durch Decantation vom unlöslichen Theile getrennt, dann ungefähr bis auf den zehnten Theil abdestillirt und der Rest in einer Glasschale freiwillig abdunsten gelassen.

A. Rückstand nach dem Abdunsten des Äthers.

Nach der Verdunstung des Äthers hinterblieb eine ziemlich dicke, gelbgefärbte Flüssigkeit, in welcher noch Spuren von HCl bemerkbar waren. Dieselbe blieb zwei Tage im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, worauf dann ein Theil der Destillation im Vacuum unterworfen wurde. Dabei zersetzte er sich grösstentheils unter Entwicklung von Salzsäure. Ich musste daher auf Reinigung durch Destillation verzichten, und da sich die Flüssigkeit in Wasser unlöslich erwies, so wurde sie, um sie von der anhängenden HCl zu befreien, mit wenig verdünnter Natronlauge und hierauf einige Male mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen, vom Wasser getrennt und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

Der Körper war chlorhältig, wie eine qualitative Analyse ergab. Bei der quantitativen Analyse der bis zur constanten Gewichtsabnahme getrockneten Substanz wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0·283 *g* Substanz lieferten 0·4185 *g* CO_2 und 0·157 *g* H_2O.

II. 0·4879 *g* Substanz lieferten bei der Chlorbestimmung nach Carius 0·384 *g* AgCl.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{11}ClO_4$
	I	II	
Kohlenstoff	40·27	—	39·56
Wasserstoff	6·14	—	6·05
Chlor	—	19·47	19·23

Eine ungesättigte Verbindung lag nicht vor, da ein Versuch, Brom zu addiren, erfolglos blieb.

Da die Substanz weder zum Krystallisiren (nicht einmal bei —10°) gebracht, noch destillirt werden konnte, so bot sie trotz der ziemlich gut stimmenden Analysenzahlen keine Garantie der Reinheit.

Behandlung des Körpers $C_6H_{11}ClO_4$ mit Natrium in alkoholischer Lösung.

Zum Zwecke der Reduction wurden 12 *g* des Rohproductes, welches durch Extraction des Kolbenrückstandes mit Äther und Abdunsten des letzteren erhalten wurde, zwei Tage lang im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet, um etwa vorhandene flüchtige Beimengungen (Äther, Chlorhydrin) zu entfernen, in dem fünffachen Gewichte reinen absoluten Alkohols gelöst und mit circa 4 *g* metallischem Natrium, das in dünne Scheiben geschnitten war, behandelt. Das Natrium wurde in die mit Wasser gekühlte Lösung scheibenweise eingetragen und diese nach jeder Eintragung geschüttelt, bis die Scheibe verschwand. Schon nach den ersten Stücken Natrium färbte sich die Flüssigkeit braunröthlich, später schied sich allmälig Kochsalz aus. Nach beendeter Reaction wurde der Inhalt in eine tiefe, geräumige Glasschale gegossen und der Alkohol durch sehr langsames Abdunsten auf dem Wasserbade grösstentheils entfernt. Der Rückstand nach der Entfernung des Alkohols wurde mit Wasser versetzt und die alkalische Flüssigkeit oft mit Äther ausgeschüttelt. Als Rückstand nach dem freiwilligen Abdunsten des Äthers hinterblieb eine eigenthümlich schwach riechende Flüssigkeit, welche, über Schwefelsäure stehen gelassen, schöne Krystalle ausschied. Dieselben wurden auf Thonplatten ausgebreitet, um von der Mutterlauge befreit zu werden und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet. Zu ihrer Reinigung wurden sie aus warmem Alkohol solange umkrystallisirt, bis sie scharf den Schmelzpunkt 134—135° zeigten. Dabei wurde der Alkohol jedesmal durch Abdunsten im Exsiccator über H_2SO_4 und durch Decantation von den Krystallen entfernt.

Diese waren unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, Alkohol und Äther, dagegen sehr leicht in

Chloroform. — Beim vorsichtigen Erhitzen auf 100° sublimirten sie, erlitten aber dabei eine kleine Zersetzung, so dass sie bei etwas niedrigerer Temperatur schmolzen wie früher. Wurde jedoch das sublimirte Product aus warmem Alkohol umkrystallisirt, so erhielt man Krystalle, welche den obigen Schmelzpunkt zeigten. Die Ausbeute an reinen Krystallen betrug nicht einmal 1% des angewandten Glycols.

Die nach dem Ausschütteln mit Äther zurückgebliebene alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft, der Abdampfrückstand wiederholt mit absolutem Alkohol aufgenommen und eingedampft, bis sämmtliche anorganischen Salze entfernt waren. Nach vollständiger Entfernung des Alkohols blieb jetzt eine zähe, schwach dunkelrothe Masse zurück, die sich nicht reinigen liess. Sie wurde daher mit concentrirter Bromwasserstofflösung im Einschlussrohre auf 110° erhitzt, wobei Äthylenbromid auftrat, so dass man annehmen darf, dass eine glycolartige Verbindung vorlag.

Versuche, die Chlorverbindung anstatt mit Na und Alkohol mit Natriumamalgam zu reduciren, um etwa bessere Ausbeuten zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Dies liess vermuthen, dass eine eigentliche Reduction nicht stattfand, sondern dass die Bildung der Krystalle nur eine Folge der Einwirkung des fertigen Na-Alkoholat sei. Zur Bestätigung dieser Vermuthung wurde die Chlorverbindung auf ziemlich alkoholfreies Na-Äthylat gegossen und dabei die Menge des angewandten Na ziemlich genau der Menge des vorhandenen Cl angepasst. Bei dieser Behandlungsweise erwärmte sich die Masse etwas und wurde schwach braun, während sich nach dem Schütteln und Stehenlassen Kochsalz ausschied. Die Masse wurde hierauf mit Wasser behandelt und mit reinem Äther extrahirt. Als Rückstand vom ätherischen Extract hinterblieben wieder die oben erwähnten Krystalle, welche nach der Reinigung (durch fractionirte Krystallisation oder durch Trocknen der unreinen Krystalle, einmalige Sublimation zwischen Uhrgläsern bei 90° und Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol) und nach dem Trocknen im Exsiccator, den Schmelzpunkt 134—135° (wie oben) zeigten. Die Ausbeute schien etwas besser zu sein, wie bei der Darstellung mit Natrium und Alkohol.

Beim Erhitzen der Chlorverbindung mit überschüssigem Natriumäthylat im Einschlussrohr auf 100° konnten die Krystalle nicht erhalten werden.

Die Analysen dieses Körpers ergaben folgende Werthe:

I. 0·196 *g* gut gereinigter und scharf im Exsiccator getrockneter, glänzender Krystalle lieferten 0·355 *g* CO_2 und 0·1215 *g* H_2O.

II. 0·2015 *g* Substanz lieferten 0·3655 *g* CO_2 und 0·1245 *g* H_2O.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{10}O_4$
	I	II	
Kohlenstoff	49·38	49·46	49·31
Wasserstoff	6·88	6·87	6·85

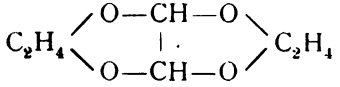
Vergleicht man die Formel $C_6H_{10}O_4$ mit der Formel der Chlorverbindung $C_6H_{11}ClO_4$, so ersieht man, dass die eigentliche Reaction nicht in einer Reduction, sondern in einer Abspaltung von HCl unter Einfluss des Na-Alkoholates bestand, die ungefähr nach folgender Gleichung vor sich ging:

$$C_6H_{11}ClO_4 + NaOC_2H_5 = NaCl + C_2H_5OH + C_6H_{10}O_4.$$

Behandlung des Körpers $C_6H_{10}O_4$ mit Bromwasserstoffsäure.

Circa 0·5 *g* der krystallinischen Verbindung wurden mit überschüssiger, stark concentrirter Bromwasserstofflösung im Einschlussrohr circa 5 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres konnte eine unlösliche, nach Äthylenbromid riechende Flüssigkeit gewonnen werden, welche durch ihren Schmelzpunkt (+9°) und Siedepunkt (circa 130°) als Äthylenbromid erkannt wurde.

Diese Thatsache liess folgende Constitutionsformel für die Krystalle vermuthen:



oder

$$C_2H_2(O_2C_2H_4)_2.$$

Sie stellten also wahrscheinlich ein Acetal aus Glyoxal und Glycol dar, »das Glyoxaldiäthylenat« oder »Äthan-1, 2-tetroxydiäthan«.

Da dieser Körper nach dem obigen Verfahren nur schwierig und in geringer Menge erhalten wurde, konnte ich keine weiteren Versuche zur sicheren Feststellung der präsumirten Constitutionsformel vornehmen, so dass mir nur der umgekehrte Weg übrig blieb, durch Synthese aus den vermuthlichen Componenten den Körper zu erhalten.

Synthese des Körpers $C_6H_{10}O_4$.

Das Glyoxal wurde nach der Forcrand'schen Methode aus Paraldehyd und Salpetersäure in Glascylindern unter Wasserkühlung dargestellt und gereinigt.[1] Das gereinigte Product wurde zur Entfernung des Wassers und der Essigsäure bis zur Consistenz des Glycerins im Vacuum eingedampft,[2] in eine Glasschale gegossen und über scharf getrocknetem Natronkalk, im Vacuum bis etwa zur Honigconsistenz abdunsten gelassen. Dadurch wurden die letzten Spuren Essigsäure entfernt, nicht aber von Ameisensäure.[3]

20 *g* Glyoxal (circa 1 Mol.) von der Consistenz und dem Aussehen des weissgelblichen Honigs, wurden in 40 *g* Glycol (2 Mol.) eingetragen. Nach längerem Schütteln mischten sich die beiden Flüssigkeiten, worauf in das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Während des Durchleitens des Gases erwärmte sich die Mischung[4] und trat eine schwache braune Färbung auf. Nach circa $^3/_4$ Stunden liess die Wärme allmälig nach und es begann sich aus der Mischung Salzsäure zu entwickeln. Nichtsdestoweniger wurde die HCl-Einleitung fortgesetzt, bis die ursprüng-

---

[1] Pollack, Monatshefte 15, 470.

[2] Beim stärkeren Eindampfen scheint sich ein anderes Product oder ein schwer lösliches Polymeres des Glyoxals zu bilden.

Ebenso erhielt ich aus syrupösem Glyoxal nach drei Monate langem Stehen über concentrirter Schwefelsäure eine amorphe, feste, undurchsichtige, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliche Masse.

[3] Behrend und Schmitz, Ann. der Chem. 277, 335—336.

[4] Allzustarke Erwärmung scheint ungünstig zu sein.

liche Temperatur erreicht war. Darnach blieb das Reactionsproduct einige Stunden sich selbst überlassen; hierauf wurde es mit dem doppelten Volum Wasser versetzt und so oft mit reinem Äther geschüttelt, bis in diesen nichts mehr überging.

Von den vereinigten Ätherextracten wurden der Äther bis über die Hälfte abdestillirt und der Rest der freiwilligen Verdunstung überlassen. Als Rückstand hinterblieb eine ziemlich grosse Menge von Krystallen. Dieselben wurden in einem Becherglase aus heissem Methylalkohol fractionirt umkrystallisirt, bis sie den Schmelzpunkt 134—135° zeigten.

Die Reinigung der Krystalle konnte auch mit Erfolg durch Sublimation der getrockneten Krystalle bei 90° und Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol bewerkstelligt werden.

Die Ausbeute war eine mässig gute.

Die Analyse der gut gereinigten und im Exsiccator getrockneten Krystalle ergab:

0·335 *g* Substanz lieferten 0·6055 *g* CO_2 und 0·2073 *g* H_2O.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_2(O_2C_2H_4)_2$
Kohlenstoff.....	49·22	49·31
Wasserstoff	6·86	6·85

Aus den nach Hofmann ausgeführten Dampfdichtebestimmungen berechnete sich das Moleculargewicht (*m*) mit

I	II	Berechnet für $C_2H_2(O_2C_2H_4)_2$
138·4	145·45	146

I. Volum des Dampfes bei 183° = 99·4 cm^3; Zimmertemperatur 24°; Temperatur des Dampfes 183°; mittlere Temperatur der kalten, nicht vom Dampfe bespülten Quecksilbersäule 36°; Gewicht der angewandten Substanz 0·0995 *g*; Barometerstand bei 24° = 754 *mm*; Höhe der Quecksilbersäule unterhalb des Dampfmantels bei 36° = 341 *mm*; Höhe der Quecksilbersäule innerhalb des Dampfmantels bei der Versuchstemperatur 183° = 209 *mm*. — Daraus $d = 4·794$.

II. Volum des Dampfes bei 183° = 96·8; Zimmertemperatur 26°; Temperatur des Dampfes 183°; mittlere Temperatur der kalten, nicht vom Dampfe bespülten Quecksilbersäule 37°; Gewicht der angewandten Substanz 0·097 *g*; Barometerstand bei 26° = 749 *mm*; Höhe der Quecksilbersäule unterhalb des Dampfmantels bei 37° = 340 *mm*; idem innerhalb des Dampfmantels bei 183° = 215 *mm*. — Daraus $d = 5 \cdot 04$.

Auch die synthetisch erhaltenen Krystalle versuchte ich mit Bromwasserstoff zu erhitzen und erhielt dasselbe Resultat, wie beim Operiren mit den nach der früheren Methode dargestellten. Es bildete sich Äthylenbromid (vielleicht auch Vinylbromid) und es hinterblieb etwas Kohle.

Ob neben diesen Producten noch ein anderer Körper (etwa Glyoxal oder ein Derivat davon) entsteht — was zu erwarten wäre, da sich ja das Äthylenbromid höchst wahrscheinlich nur auf Kosten des im Acetal enthaltenen Glycols bildet, konnte wegen allzugeringen Substanzvorrathes und wegen Schwierigkeiten, die sich dem Operiren entgegenstellten, nicht constatirt werden.

B. In Äther unlöslicher Theil.

Der in Äther unlösliche Rückstand, der sich als chlorfrei erwies, wurde mit Wasser behandelt, in welchem er sich nach längerem Digeriren auflöste. Die Lösung reducirte Silber- und Fehling'sche Lösung in der Hitze. Es konnten darin Spuren von Oxal- und Glyoxylsäure nachgewiesen werden. Versuche, den Aldehyd (Glyoxal, Glycolaldehyd) zu isoliren, welcher die reducirende Wirkung auf Silber- und Fehling'sche Lösung ausübte, blieben erfolglos. Bis jetzt war ich nicht im Stande, eine Reinigungsmethode für dieses Reactionsproduct auszufinden. Eine Reduction mit Natriumamalgam führte nicht zum Ziel, da die Masse dabei unverändert blieb. Ebenso missglückte der Versuch einer fractionirten Destillation im Vacuum, wobei sich der Körper unter Verkohlung zersetzt.

Zur Entfernung der Säuren wurde nun die Lösung der von mehreren Darstellungen herstammenden Rückstände in Wasser

mit $CaCO_3$ digerirt, das Filtrat abgedampft, wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und wieder abgedampft, bis sämmtliche Salze entfernt waren. Nach dem Abdampfen und nach vollständiger Entfernung des Alkohols blieb ein zäher, dicker Syrup zurück, welcher mit höchst concentrirter Bromwasserstoffsäurelösung im Einschlussrohr circa 8 Stunden bei 100° bis 110° erhitzt wurde. Nach dem Öffnen der Einschlussröhre wurde die schwerere von der leichteren Schichte getrennt, die erstere mit Wasser ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der grösste Theil dieser Flüssigkeit ging zwischen 128—132° über (Siedepunkt des Äthylenbromids 131°), und wurde durch die Analyse und die Schmelzpunktbestimmung (+9°) als Äthylenbromid erkannt.

Nach Vorstehendem darf man wohl mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der in Äther unlösliche Theil des durch Einwirkung von Chlor auf Glycol erhaltenen Productes wenigstens grösstentheils aus Polyäthylenglycolen besteht, deren Bildung aus Glycol und Glycolchlorhydrin (dessen Entstehung in reichlicher Menge nachgewiesen wurde) leicht begreiflich ist. Damit stimmt die Unlöslichkeit in Äther, die Löslichkeit in Wasser wie in Alkohol, der hohe Siedepunkt und die beobachtete Entstehung von Äthylenbromid bei Behandlung mit Bromwasserstoffsäure. Den Polyäthylenglycolen mag ein einem derselben entsprechender Aldehyd oder mehrere solche Aldehyde beigemengt sein.

Fasst man die Resultate meiner Untersuchungen zusammen, so führen sie zu ungefähr folgender Auffassung des Vorgangs bei der Einwirkung von Chlor auf Glycol.

Zunächst entsteht unter Chlorwasserstoffbildung ein wenig stabiles Chlorsubstitutionsproduct des Glycols, welches leicht in Glyoxal übergehen kann:

$$4\,Cl + \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH.Cl.OH \\ | \\ CH.Cl.OH \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Der entstandene Chlorwasserstoff gibt mit Glycol Chlorhydrin, von dem ein Theil abdestillirt, während ein anderer

Theil auf Glycol unter Bildung von Polyäthylenglycolen einwirkt. Aus diesen können unter dem Einfluss von Chlor sich leicht auch die entsprechenden Aldehyde bilden.

Das Äthylenchlorhydrin ist nachgewiesen worden. Die Polyglycole gemischt mit zugehörigen Aldehyden bilden höchst wahrscheinlich den in Äther unlöslichen, in Wasser (übrigens nur langsam) löslichen Theil *B* des Reactionsproductes.

Das oben erwähnte Chlorsubstitutionsproduct $C_2H_2Cl_2(OH_2)$ kann, indem es auf 2 Moleküle Glycol einwirkt, leicht zur Bildung eines Körpers $C_6H_{11}ClO_4$ Anlass geben, der den in Äther löslichen Theil *A* des Reactionsproductes darstellt. Ein Körper von derselben Formel könnte auch aus der Wechselwirkung von Glyoxal (das sich leicht aus dem Chlorsubstitutionsproduct bilden könnte) mit Glycol und Chlorhydrin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff hervorgehen.

Der Verbindung $C_6H_{11}ClO_4$ dürfte eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommen:

$$C_2H_4\left\langle\begin{array}{l}OH\,Cl.CH-O\\ \quad\quad\;\;|\\ O\text{——}CH-O\end{array}\right\rangle C_2H_4 \quad \text{oder} \quad C_2H_4\left\langle\begin{array}{l}Cl\,HO.CH-O\\ \quad\quad\;\;|\\ O\text{——}CH-O\end{array}\right\rangle C_2H_4.$$

Es ist leicht verständlich, dass ein derartiger Körper unter dem Einfluss von Natriumäthylat Chlorwasserstoff abspaltet und die Verbindung

$$C_2H_4\left\langle\begin{array}{l}O-CH-O\\ \quad\;\;|\\ O-CH-O\end{array}\right\rangle C_2H_4$$

liefert. Diese Constitution kommt ohne Zweifel den oben beschriebenen, bei 134°—135° schmelzenden Krystallen zu, die einerseits aus $C_6H_{11}ClO_4$, anderseits synthetisch aus Glyoxal und Glycol durch Einwirkung von Chlorwasserstoff dargestellt worden sind. Sie stellen einen acetalartigen Körper dar, der zum Glyoxal und Glycol genau in demselben Verhältniss steht, wie das gewöhnliche Acetal zum Aldehyd und Äthylalkohol.

Zum Schlusse möchte ich mir noch erlauben, Herrn Hofrath Lieben für seine rastlose Unterstützung bei meinen Arbeiten den tiefstgefühlten Dank auszusprechen.

II. SITZUNG VOM 17. JÄNNER 1895.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX (November 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Die Landesregierung für Bosnien und die Herzegovina in Sarajevo übermittelt den Jahrgang 1893 der meteorologischen Beobachtungen an den Landesstationen in Bosnien und der Herzegovina.

Das k. k. österreichische Central-Bureau für den hydrographischen Dienst in Wien übermittelt ein Exemplar des Organisations-Statut des hydrographischen Dienstes in Österreich.

Herr Prof. Dr. Franz Streintz in Graz dankt für die ihm zur Materialbeschaffung für seine Experimentaluntersuchungen zum Zwecke der absoluten Berechnung der elektromotorischen Kräfte von Metallen in Salzlösungen von der kaiserl. Akademie bewilligte Subvention.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt in Prag übersendet eine Arbeit, betitelt: »Neue Bildungsweise des Diphtalyls«.

Herr Dr. Alois Lode, Assistent an der Lehrkanzel für Hygiene der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Experimentelle Beiträge zur Physiologie der Samenblasen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Landesregierung für Bosnien und die Herzegovina, Meteorologische Beobachtungen an den Landesstationen in Bosnien und der Herzegovina. Jahrgang 1893. Sarajevo, 1895; Folio.

Neue Bildungsweise des Diphtalyls

von

Guido Goldschmiedt,

c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Die Darstellung des Diphtalyls gelingt wohl am besten nach der schönen Methode von Gräbe und Guye,[1] wonach Phtalsäureanhydrid oder Thiophtalsäureanhydrid und Phtalid für sich oder besser unter Zusatz von Natriumacetat, auf 280—290° erhitzt, unter Wasserabspaltung, die genannte Verbindung liefern.

In der Absicht, zu ermitteln, ob Phtalid sich auch mit Opiansäureäthyl-ψ-ester in analoger Weise condensire, wurden die beiden Substanzen im molecularen Verhältnisse auf 280—290° erhitzt; hiebei tritt bald eine intensive Bräunung der Masse ein. Nach etwa halbstündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen und dann die dunkelgefärbte, zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte Masse mit heissem Alkohol behandelt. Es zeigte sich, dass eine nicht beträchtliche Menge in Alkohol ausserordentlich schwer löslicher, brauner Nadeln gebildet worden war, die aber in kochendem Benzol oder Eisessig ziemlich leicht löslich waren und aus diesen Lösungsmitteln in reinerem Zustande, heller gefärbt, auskrystallisirten.

Aus der alkoholischen Lösung konnten durch fractionirte Krystallisation sowohl Opiansäureäthyl-ψ-ester, als Phtalid wiedergewonnen werden.

Durch mannigfache Abänderung der Versuchsbedingungen wurde nun versucht, die Ausbeute an dieser in Alkohol schwer

[1] Liebig's Annalen, 233, 241.

löslichen Verbindung zu steigern, aber weder durch Beobachtung niederer oder höherer Temperaturen, noch durch Variation der relativen Quantitäten, noch durch Zusatz von Natriumacetat zur Schmelze, konnte ein nennenswerther Erfolg erzielt werden; im günstigsten Falle wurden etwa 4—5% des angewandten Phtalids an schwerlöslicher Substanz erhalten; stets konnten bedeutende Mengen unveränderten Opiansäureesters und Phtalids wiedergewonnen und sonst keine weiteren Reactionsproducte nachgewiesen werden.

Zur Reinigung wurden die braunen Nadeln aus Benzol umkrystallisirt und dann mit kaltem Weingeist gewaschen. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 235—236°; sie sublimirt leicht zu nahezu farblosen Nadeln.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung lieferte nachstehendes Resultat.

I. 0·1836 *g* Substanz gaben 0·4872 *g* Kohlensäure und 0·0524 *g* Wasser.

II. 0·2114 *g* Substanz gaben 0·5608 *g* Kohlensäure und 0·0597 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für C_4H_2O
	I	II	
C	72·38	72·35	72·72
H	3·17	3·14	3·03

Es berechnet sich demnach aus den gefundenen Procentzahlen die einfachste Formel C_4H_2O. Die Zusammensetzung des Diphtalyls $C_{16}H_8O_4$ entspricht einem Multiplum dieser Formel. Auch der Schmelzpunkt der Substanz stimmt mit jenem des Diphtalyls überein; sie ist, wie dieses, leicht sublimirbar und zeigt eine charakteristische Farbenreaction, welche zwar am Diphtalyl bisher nicht beobachtet worden zu sein scheint, die aber, wie ich mich an einem Präparate, das ich vor einiger Zeit[1] durch Einwirkung von Cyankalium auf Phtalaldehyd-

[1] Monatshefte für Chemie, 12, 60.

säure gewonnen hatte, überzeugen konnte, dem Diphtalyl wirklich eigenthümlich ist, so dass nicht daran gezweifelt werden kann, dass bei den in Rede stehenden Versuchen thatsächlich Diphtalyl gebildet worden sei.

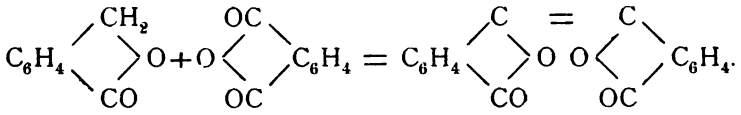
Diphtalyl löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht zu einer schwach weingelbgefärbten Flüssigkeit, welche sehr stark blau fluorescirt, ähnlich der wässerigen Lösung von Chininbisulfat; fügt man zu dieser Lösung etwas concentrirte Schwefelsäure, die eine Spur Salpetersäure enthält, so färbt sich dieselbe smaragdgrün und verblasst nach einiger Zeit wieder.

Die Empfindlichkeit und Intensität dieser Reaction ist durchaus nicht vergleichbar mit jener, welche, wie ich mit Egger[1] gefunden habe, unter gleichen Umständen Tetramethoxyldiphtalyl gibt, doch ist sie immerhin werthvoll für die Identificirung des Diphtalyls.

Es war nun nothwendig, festzustellen, ob der Opiansäureäthyl-ψ-ester bei der Reaction betheiligt ist; dies erschien a priori nicht ausgeschlossen, trotzdem Umwandlungsproducte dieses Körpers in der Reactionsmasse nicht constatirt werden konnten, weil beim Erhitzen nicht unbeträchtliche Bräunung stattfindet und sich geringe Quantitäten schmieriger Substanz bildet. Ein Versuch, bei welchem Phtalid allein, in der beschriebenen Art, erhitzt wurde, lieferte bald den Beweis, dass der Ester keinen Einfluss auf die Bildung des Diphtalyls nimmt, denn dieser Körper bildete sich auch in diesem Falle in annähernd gleicher Menge, wie bei Gegenwart des Esters. Auch hier waren die in Alkohol schwer löslichen, braunen Nadeln entstanden, die in jeder Beziehung die Eigenschaften und Reactionen des Diphtalyls zeigten.

Die Vermuthung lag nahe, es könne durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf Phtalid bei der Reactionstemperatur ein Theil desselben zu Phtalsäureanhydrid oxydirt werden und dieses dann im Sinne der Gräbe-Guye'schen Diphtalylsynthese[1] auf Phtalid einwirken:

[1] L. c.



Diese Vermuthung entspricht aber nicht dem Vorgange, denn wenn man Phtalid unter vollständigem Ausschluss der Luft, in einem langsamen Strome trockenen Wasserstoffes, längere Zeit im Sieden erhält, so bildet sich in gleicher Weise Diphtalyl. Unter diesen Verhältnissen färbt sich die Substanz auch kaum dunkler und das entstandene Diphtalyl wird nicht in braunen, sondern in weissen Nadeln erhalten, was bisher nur bei der Darstellung dieses Körpers aus Phtalaldehydsäure durch Einwirkung von Cyankalium beobachtet worden ist.

Weitere Versuche, um festzustellen, ob sich die Ausbeute an Diphtalyl steigern lasse, wurden nicht ausgeführt, da die Reaction für die Darstellung dieser Verbindung nicht in Betracht kommen kann und nur als neue Bildungsweise derselben von Interesse ist.

Über Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure

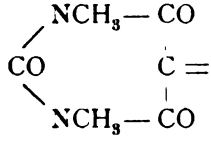
von

Rudolf Andreasch.

(I. Abhandlung.)

Zum Zwecke synthetischer Versuche in der Reihe der Xanthinbasen wurden bereits vor mehreren Jahren einige Derivate des Dimethylalloxans, insbesondere die Dimethylviolursäure und die Dimethyldilitursäure (Dimethylnitrobarbitursäure) dargestellt und näher untersucht. Die Arbeiten blieben in Folge äusserer Verhältnisse unvollendet. Nun erschien aber vor Kurzem eine Abhandlung von Herrn Dr. W. Techow[1] aus dem Berliner Universitätslaboratorium über denselben Gegenstand; da diese Arbeit nach brieflicher Äusserung des Herrn Prof. Dr. E. Fischer nur eine vorläufige Mittheilung einer grösseren synthetischen Untersuchung ist, so sollen in Folgendem die von mir bisher gewonnenen Resultate mitgetheilt werden.

Dimethylviolursäure, Dimethylisonitrosomalonylharnstoff.



$C_6H_7N_3O_4$.

Ich erhielt diesen Körper durch schwaches Erwärmen einer wässerigen Dimethylalloxanlösung mit einem kleinen Überschusse von Hydroxylaminchlorhydrat am Wasserbade; nach

[1] Berl. Ber. *27*, 3082—3089.

kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit dünnen, sternförmig gekreuzten Nadeln, die abgesaugt und mit etwas Alkohol und Äther gewaschen werden.

Aus den Mutterlaugen erhält man bei erneutem Einengen und Erkaltenlassen noch 3—4 Krystallisationen; zuletzt verjagt man die meiste Salzsäure am Wasserbade bei gelinder Erhitzung, setzt dann Wasser zu und erhält so nochmals eine Abscheidung der Säure. Die Dimethylviolursäure bildet feine, weisse, schwach perlmutterglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 141° liegt. Die aus Wasser erhaltenen Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, das sie beim Liegen über Schwefelsäure abgeben, wobei sie sich kreideweiss färben.

Analyse:

I. 0·242 *g* trockene Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer im Bajonnetrohre verbrannt, gaben 0·3465 *g* CO_2 und 0·89 *g* H_2O, entsprechend 0·0945 *g* Kohlenstoff und 0·0098 *g* Wasserstoff.

II. 0·282 *g* Substanz gaben 0·4035 *g* CO_2 und 0·100 *g* H_2O, entsprechend 0·110 *g* Kohlenstoff und 0·011 *g* Wasserstoff.

III. 0·182 *g* trockener Substanz gaben 37·4 cm^3 Stickstoff bei 18° und 745·5 *mm* Druck, entsprechend 0·0414 *g* N.

	Berechnet für $C_6H_7N_3O_4$		Gefunden		
			I	II	III
C_6	72	38·93	39·05	39·01	—
H_7	7	3·78	4·08	3·90	—
N_3	42	22·70	—	—	22·75
O_4	64	34·59	—	—	—
Mol.	185	100·00			

Krystallwasserbestimmung:

I. 0·1984 *g* verloren im Exsiccator über Schwefelsäure 0·0172 *g* Wasser.

II. 0·364 *g* verloren 0·032 *g* Wasser.

	Berechnet für $C_6H_7N_3O_4+H_2O$	Gefunden	
		I	II
H_2O.....	8·87%	8·67	8·79

Die übrigen Eigenschaften der Säure sind von Techow angegeben; beizufügen wäre noch, dass sich die Säure auch in heissem Aceton leicht löst und daraus beim Abkühlen in Nadeln krystallisirt.

Zur Darstellung des Dimethylalloxans aus den Oxydationsproducten des Caffeïns habe ich theils die seinerzeit von Maly und mir angegebene Methode der Ätherausschüttelung benützt,[1] theils das Verfahren von E. Fischer, das auf der Oxydation der Amalinsäure mit Salpetersäure beruht.

Zu diesem Zwecke wird Caffeïn in bekannter Weise mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium oxydirt, die resultirenden Flüssigkeiten mehrerer Oxydationen vereinigt, durch Hindurchleiten von Luft die chlorigen Producte entfernt und nun mit einer concentrirten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung von Zinnchlorür versetzt; bei genügender Concentration der Flüssigkeit beginnt, besonders beim Reiben mit einem Glasstabe, die Abscheidung von Amalinsäure, die nach mehrstündigem Stehen in der Kälte vollendet ist. Man saugt dann den Krystallbrei ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und hat eine für die meisten Versuche genügend reine Amalinsäure.

Bei der Darstellung hat man sich nur vor einem Überschusse von Zinnchlorür zu hüten, da dieses die Amalinsäure weiter zu Dimethyldialursäure reducirt und man so eine geringere Ausbeute erhält; man thut desshalb gut, zunächst nur etwa die Hälfte der theoretischen Menge von Zinnchlorür zuzusetzen und von Zeit zu Zeit in einer abgegossenen Probe zu versuchen, ob ein weiterer Zusatz von Zinnsalz noch eine Abscheidung von Amalinsäure bewirkt. Die abgesaugten Flüssigkeiten scheiden übrigens beim Stehen in einer flachen Schale oder auch bei Zusatz einer starken Lösung von übermangansaurem Kalium oft noch nicht unbeträchtliche Mengen von Amalinsäure ab, welche offenbar durch die Oxydation der vorhandenen Dimethyldialursäure entstanden ist.[2] Dieses Verfahren der Amalinsäuredarstellung verdient entschieden den

[1] Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. in Wien, 1882.

[2] Wie Herr Dr. Techow mir mitzutheilen die Freundlichkeit hatte, hat auch er die Amalinsäure aus dem Oxydationsgemische durch Zusatz von (festem) Zinnchlorür abgeschieden.

Vorzug vor dem durch Schwefelwasserstoff nach E. Fischer, weil hier das lästige Umkrystallisiren der Amalinsäure entfällt und die Ausbeute eine günstigere (etwa 50% vom angewandten Caffeïn) ist.

Zur Überführung der Amalinsäure in Dimethylalloxan wird dieselbe in Mengen von 10 *g* in einer Glasschale mit 4 cm^3 rauchender Salpetersäure übergossen und mit einem Glasstabpistille durchgeknetet; bald beginnt die Einwirkung unter Entwicklung rother Dämpfe. Passend erwärmt man die dünnbreiige Masse für einige Augenblicke auf einem mässig warmen Wasserbade und stellt, sobald die Entwicklung der nitrosen Dämpfe nachgelassen hat und die Masse wieder fester wird, über Ätzkali und Schwefelsäure. Das so erhaltene krystallisirte Dimethylalloxan ist trotz seines geringen Gehaltes an Salpetersäure ohne weitere Reinigung für die Darstellung der Dimethylviolursäure zu gebrauchen. Die Gesammtausbeute der letzteren beträgt ungefähr das gleiche Gewicht, wie das der verwandten Amalinsäure.

Die Dimethylviolursäure liefert meist sehr gut krystallisirende und schön gefärbte Salze, die beim Zusammenbringen der Säure mit den freien Basen oder den Carbonaten der betreffenden Metalle entstehen. Mit den Alkalien wurden auch gelbgefärbte saure Salze erhalten.

Die meisten Salze verpuffen beim Erwärmen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure mehr oder minder heftig; man muss sie desshalb behufs der Analyse mit mässig verdünnter Schwefelsäure befeuchten und langsam abrauchen.

Neutrales Kaliumsalz, $C_6H_6KN_3O_4$.

Ich habe dieses auch von Techow dargestellte Salz aus den abgewogenen Mengen von Violursäure und reinem Ätzkali erhalten; setzt man zu der im Wasser suspendirten, fein zerriebenen Violursäure nach und nach die Kalilauge zu, so bemerkt man, dass sich die Säure zunächst in eine gelbe Krystallmasse des sauren Salzes verwandelt, die erst bei Zusatz der ganzen Kalimenge und schwachem Erwärmen verschwindet; beim Erkalten oder noch besser auf Zusatz von Alkohol erhält man dünne, violette, schimmernde Blättchen, etwa von dem

Aussehen des Chromchlorides. In Wasser ist das Salz mit intensiv violetter Farbe löslich; durch überschüssiges Alkali wird es besonders rasch in der Wärme unter Entwicklung des Geruches nach Methylamin zersetzt.

I. 0·280 *g* Substanz gaben 0·1116 *g* K_2SO_4, entsprechend 0·05 *g* Kalium.

II. 0·219 *g* gaben 0·087 *g* K_2SO_4, entsprechend 0·03906 *g* Kalium.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
K.....	17·49%	17·86	17·84

Saures Kaliumsalz, $C_6H_6KN_3O_4+C_6H_7N_3O_4$.

Das Salz entsteht, wie schon oben erwähnt, beim Zusammenbringen von Dimethylviolursäure mit einer unzureichenden Kalimenge; am besten erhält man es, wenn man die der Zusammensetzung entsprechenden Mengen von Dimethylviolursäure und Kaliumacetat in heissem Wasser löst und die Flüssigkeit erkalten lässt; es bildet dünne, prächtig orangegelbe Nadeln. Auch aus dem neutralen Salze kann es durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure gebildet werden.

0·2501 *g* des lufttrockenen Körpers gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0·0531 *g* K_2SO_4, entsprechend 0·0238 *g* Kalium.

	Berechnet	Gefunden
K.....	9·58%	9·52

Neutrales Natriumsalz, $C_6H_6NaN_3O_4$.

Dasselbe kann in gleicher Weise wie das Kalisalz erhalten werden; auch bildet es sich nach dem von Techow angegebenen Verfahren, wenn man eine heisse, alkoholische Lösung der Säure mit starker Natronlauge versetzt, in Gestalt von pfirsichblüthrothen Nadeln. Auch hiebei bildet sich vorübergehend das unten beschriebene saure Salz.

Die Analyse eines Präparates, das aber eine Spur Natriumcarbonat beigemengt enthielt, stimmte annähernd zu einer Formel mit 4 Molekülen Krystallwasser.

0·244 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 105° 0·0610 *g* Wasser und gaben 0·0658 *g* Na_2SO_4, entsprechend 0·0207 *g* Natrium.

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	25·81%	25·00
Na.....	8·24	8·48

Saures Natriumsalz, $C_6H_6NaN_3O_4+C_6H_7N_3O_4$.

Es wurde in derselben Weise wie das Kaliumsalz dargestellt; da der ersten Krystallisation einige rothe Tafeln des neutralen Salzes beigemengt waren, wurde nochmals unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure umkrystallisirt. Das Salz bildet ebenfalls orangerothe Nadeln, die in der Farbe etwas dunkler sind, wie die des Kaliumsalzes.

0·280 *g* Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0499 *g* Na_2SO_4, entsprechend 0·01616 *g* Natrium.

	Berechnet	Gefunden
Na.....	5·87%	5·77

Ammoniumsalz, $C_6H_6(NH_4)N_3O_4$.

Techow erhielt dasselbe aus der alkoholischen Säurelösung und Ammoniak; ich stellte dasselbe seinerzeit dar durch Auflösen von Violursäure in wenig Ammoniakflüssigkeit und Verdunstenlassen über Schwefelsäure. Mit Alkohol angerührt und abgesaugt, bildete es äusserst zarte, rothe Nadeln, die aber bei längerem Liegen über Schwefelsäure theilweise ihr Ammoniak abgaben und stellenweise gelb wurden, offenbar in Folge der Bildung von saurem Salze. Von einer Analyse wurde desshalb abgesehen.

Baryumsalz, $(C_6H_6N_3O_4)_2Ba+4H_2O$.

Ich stellte dieses ebenfalls von Techow beschriebene Salz aus einer heissen, wässerigen Dimethylviolursäurelösung und

aufgeschlemmtem Baryumcarbonat dar; letzteres löst sich unter Kohlensäureentwicklung auf und die filtrirte Lösung setzt beim Erkalten prächtig granatrothe, vierseitige Täfelchen ab, die aber vier Moleküle Krystallwasser enthalten, während Techow ein Salz mit nur einem Moleküle erhielt; die verschiedene Darstellungsweise mag wohl die Ursache dieser kleinen Differenz sein.

I. 0·2834 *g* Substanz verloren beim Trocknen bei 105° bis 110° 0·0343 *g* Wasser und gaben 0·1127 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·0663 *g* Baryum.

II. 0·3324 *g* lufttrockener Substanz gaben beim Erhitzen 0·0419 g Wasser ab und lieferten 0·133 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·0782 *g* Baryum.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
H_2O.....	12·48%	12·10	12·61
Ba	23·74	23·38	23·53

Strontiumsalz, $(C_6H_6N_3O_4)_2Sr+2H_2O$.

Dasselbe wurde wie das Baryumsalz dargestellt; beim Erkalten der Flüssigkeit bildeten sich kugelige Drusen äusserst zarter, lebhaft rothgefärbter Nadeln, welche sich mit dem Glasstabe wie eine Pilzhaut zusammenrollen und aus der Flüssigkeit herausheben liessen. Getrocknet bildete es eine rothe Masse von dem Aussehen des Thonerdekrapplackes.

I. 0·420 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0·030 *g* Wasser.

II. 0·411 *g* Substanz gaben 0·153 *g* $SrSO_4$, entsprechend 0·07286 *g* Strontium.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
H_2O.....	7·32%	7·26	—
Sr	17·77	—	17·73

Magnesiumsalz.

Aus der freien Säure und Magnesiumoxyd bereitet, bildete flache, zu kleinen Drusen vereinigte Nadeln von rosenrother Farbe; es wurde nicht analysirt.

Zinksalz, $(C_6H_6N_3O_4)_2Zn$.

Aus Violursäure und Zinkoxyd dargestellt, ist auch in heissem Wasser schwer löslich. Beim Erkalten der Lösung werden an den Wänden und am Boden des Gefässes kleine Täfelchen von rothoranger Farbe, fast von dem Aussehen des Platinsalmiaks, erhalten.

0·207 *g* Substanz gaben 0·0393 *g* Zinkoxyd, entsprechend 0·03152 *g* Zink.

	Berechnet	Gefunden
Zn	15·01%	15·22

Cadmiumsalz, $(C_6H_6N_3O_4)_2Cd$.

Aus der freien Säure und Cadmiumcarbonat erhalten, bildete kleine, vierseitige Täfelchen, etwa von der Farbe des Azobenzols. Das Salz verliert bei 100—105° nichts an Gewicht.

0·305 *g* lufttrockenen Salzes gaben 0·1306 *g* CdO, entsprechend 0·07033 *g* Cadmium.

	Berechnet	Gefunden
Cd	23·33%	23·06

Bleisalz, $(C_6H_6N_3O_4)_2Pb$.

Wird ebenfalls durch Erwärmen der wässerigen Säurelösung mit aufgeschlemmtem Bleicarbonat erhalten; beim Erkalten krystallisirt es aus dem Filtrate in hellrothen Warzen oder rosenrothen Nadelbüscheln aus, die abfiltrirt und getrocknet wie Krapplack aussehen.

0·1446 *g* gaben 0·076 *g* $PbSO_4$, entsprechend 0·05187 *g* Blei.

	Berechnet	Gefunden
Pb	35·93%	35·87

Silbersalz, $C_6H_6AgN_3O_4$.

Man erhält es am besten durch Fällung einer concentrirteren Lösung von dimethylviolursaurem Kalium mit Silbersalpeter als blauvioletten Niederschlag; mitunter bei Verwendung von verdünnteren Lösungen wurden auch kleine, blauviolette Krystallnadeln erhalten. Es ist ziemlich unbeständig und verändert sich insbesondere beim Erwärmen seiner Lösung sehr rasch.

0·211 *g* der exsiccatortrockenen Substanz gaben 0·0775 *g* Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag.....	36·98%	36·73

Eisenoxydulsalz.

Versetzt man eine Lösung der freien Dimethylviolursäure oder des Kalisalzes mit einer Lösung von Eisenvitriol, so erhält man eine intensiv dunkelblaue Lösung, wohl in Folge der Bildung des betreffenden Salzes. Auch die zum Filtriren von Dimethylviolursäurelösungen benützten Filter färben sich beim Trocknen besonders am Rande in Folge ihres Eisengehaltes intensiv blau.

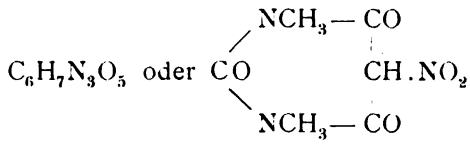
Noch mag erwähnt werden, dass die Bildung von Violursäure aus Alloxan und Hydroxylaminsalz so leicht erfolgt, dass dieselben unter Umständen als Reaction auf Alloxangruppen oder auf Xanthinbasen verwendet werden kann. Wenige Milligramme von Caffeïn geben mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure und einer Spur Kaliumchlorat im Schälchen erwärmt, auf Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat und neuerlichem kurzen Erwärmen Dimethylviolursäure, welche leicht auf vorsichtigem Zusatz von Natron- oder Kalilauge durch die violette Farbe erkannt werden kann. Setzt man dann Essigsäure bis zur sauren Reaction zu und stellt zur Verdunstung hin, so erhält man die gelben Nadeln des sauren Salzes. Die Violursäurebildung gelingt auch leicht mit Harnsäure, nur erfordert die Reaction immerhin einige Übung; auch ist dieselbe nicht so empfindlich, wie die Murexidprobe. Ob auch andere Xanthin

basen (Adenin, Theophyllin, Paraxanthin) diese Reaction geben, bin ich nicht im Stande, anzugeben.

Es wurde auch versucht, den Methylester der Dimethylviolursäure darzustellen; zu diesem Zwecke wurde das Kalisalz mit der berechneten Menge Jodmethyl und etwas Methylalkohol im Rohre auf 95—100° erhitzt. Das eingedampfte Reactionsproduct gab an Äther ein nicht krystallisirendes, gelbes Öl ab, das möglicherweise den Ester darstellte, aber wegen seiner wenig einladenden Eigenschaften nicht näher untersucht wurde.

Es wurde mit der Dimethylviolursäure auch ein Reductionsversuch ausgeführt. Dazu wurde dieselbe in Salzsäure gelöst und Zinnfolie eingetragen, die sich ohne jede Gasentwicklung löste. Die Lösung wurde mittelst Schwefelwasserstoff entzinnt und das Filtrat eingeengt. Beim Erkalten wurden kleine farblose, stark glänzende Krystalle erhalten, welche aber leicht als Amalinsäure erkannt werden konnte. Die Bildung dieses Körpers erklärt sich aus der Beobachtung Techow's, wonach das bei der Reduction zu erwartende Dimethyluramil beim Erhitzen mit Salzsäure leicht in Ammoniak und Dimethyldialursäure zerfällt, welche durch Oxydation rasch in Amalinsäure übergeht.

Dimethyldilitursäure, Dimethylnitrobarbitursäure.



Zur Darstellung dieses Körpers werden je 5 *g* Dimethylviolursäure in einer Glasschale mit 3 *cm*³ concentrirter Salpetersäure übergossen und durchgerührt. Die Masse wird breiig, entwickelt braune Dämpfe und färbt sich grünlich; man stellt auf einige Augenblicke auf ein angewärmtes Wasserbad und knetet die allmälig wieder dicker und krümmlicher werdende Masse so lange durch, bis sie gelblichweiss geworden ist und die Entwicklung der nitrosen Dämpfe fast aufgehört hat. Nun stellt man zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure

über Ätzkali und Schwefelsäure; nach einigen Tagen setzt man Wasser zu, wodurch sich alles leicht zu einer hellgelben Flüssigkeit löst.

Beim langsamen Einengen der wässerigen Lösung in mässiger Wärme (auf kochendem Wasserbade wird der Körper unter Gasentwicklung theilweise zersetzt) scheidet sich die neue Säure am Rande der Flüssigkeit in dünnen, aus Nadeln bestehenden Krusten ab. Mitunter erhält man auch warzige Krystalle. Durch Abpressen und Umkrystallisiren kann die Dimethyldilitursäure leicht gereinigt werden. Auch in Aceton löst sie sich leicht auf, wie Techow angegeben, und wird daraus beim Abdestilliren in farblosen, krystallinischen Krusten erhalten. Den Schmelzpunkt habe ich bei wiederholter Bestimmung bei 131—132° gefunden; die Säure schäumt dabei auf und färbt sich gelb.

Die Dimethyldilitursäure löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht auf, noch leichter ist sie in heissem Wasser löslich. Eine genaue Bestimmung der Löslichkeit ergab:

7·5992 *g* der bei 14° C. gesättigten Lösung hinterliessen 1·0848 *g* festen, bei 60° getrockneten Rückstand.

Es lösen mithin 100 Theile Wasser bei 14° 16·7 Theile der Säure oder 1 Theil der letzteren bedarf 5·98 Theile Wasser zu seiner Lösung.

Wird die Oxydation der Dimethylviolursäure mit Salpetersäure bei höherer Temperatur vorgenommen, so dass es zur heftigen Einwirkung kommt, so erhält man beim Erkalten der Lösung oder beim Zugiessen von Wasser eine Abscheidung eines farblosen Einwirkungsproductes, das ebenfalls aus Aceton umkrystallisirt werden kann. Während die salpetersauren Mutterlaugen reichlich Dimethyldilitursäure enthalten, wie daraus hervorgeht, dass sie beim Übersättigen mit Ammoniak und Eindampfen das unten beschriebene, leicht krystallisirende dimethyldilitursaure Ammonium liefern, hat der schwer lösliche Körper mit unserer Dilitursäure nichts zu thun, mindestens ist es mir nie gelungen, daraus das so charakteristische Ammonsalz zu erhalten. In Ammoniak löst sich die fragliche Substanz mit rothgelber Farbe auf, in der Nuance mit einer verdünnten Eisen-

rhodanidlösung übereinstimmend. Die Analysen dieses Productes gaben mir keine glatt zu einer Formel stimmenden Zahlen, wesshalb der Körper nicht näher untersucht wurde.

Bei der Analyse der Dimethyldilitursäure wurden folgende Werthe erhalten.

I. 0·2562 *g* exsiccatortrockener Substanz gaben beim Verbrennen im Bajonnetrohr 0·3362 *g* Kohlensäure und 0·082 *g* Wasser, entsprechend 0·0917 *g* Kohlenstoff und 0·0091 *g* Wasserstoff.

II. 0·214 *g* gaben 41 cm^3 Stickstoff bei 22° C. und 745 *mm* Druck, entsprechend 0·044 *g* Stickstoff.

III. 0·2331 *g* Substanz gaben 0·307 *g* Kohlensäure und 0·0762 *g* Wasser, entsprechend 0·08373 *g* Kohlenstoff und 0·00845 *g* Wasserstoff.

IV. 0·2125 *g* Substanz gaben 38·1 cm^3 trockenen Stickstoff bei 15° C. und 754 *mm* Druck, entsprechend 0·044267 *g* Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_7N_3O_4$		Gefunden			
			I	II	III	IV
C_6	72	35·82	35·79	—	35·92	—
H_7	7	3·48	3·55	—	3·63	—
N_3	42	20·90	—	20·68	—	20·83
O_5	80	39·80	—	—	—	—
Mol.	201	100.00				

Die wässerige Lösung der Säure, sowie die Lösungen der Salze sind gelb gefärbt; die Säure ist einbasisch und zerlegt leicht die Carbonate. Die meisten Salze sind in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger leicht löslich und gut krystallisirbar. Da von den sieben Wasserstoffatomen der Säure nur eines für die Salzbildung in Betracht kommt, so muss bei den Salzen das eine noch übriggebliebene Wasserstoffatom der Methylengruppe durch das Metall substituirt sein, oder es muss das Metallatom direct an das Kohlenstoffatom gebunden sein, wie ähnliche Verhältnisse bereits von der Barbitursäure her bekannt sind. Damit stimmt auch, dass die gewöhnliche, nicht sub-

stituirte Dilitursäure, welche zwei Imidgruppen enthält, als dreibasische Säure erscheint, wenn sie auch vorwiegend einbasische Salze bildet.

Näher untersucht wurden folgende Salze:

Kaliumsalz, $C_6H_6KN_3O_5$.

Eine heisse Lösung der Säure wurde mit der berechneten Menge titrirter Kalilauge versetzt, wobei sich die Lösung rothgelb färbte. Beim Einengen und Erkaltenlassen erhielt man äusserst zarte, dicht verfilzte Nädelchen von grünlichgelber Farbe.

0·274 *g* des exsiccatortrockenen Salzes gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0992 *g* K_2SO_4, entsprechend 0·0445 *g* Kalium.

	Berechnet	Gefunden
K.....	16·32%	16·23

Natriumsalz, $C_6H_6NaN_3O_5 + H_2O$.

Dasselbe wurde wie das Kaliumsalz erhalten und bildete in Wasser ziemlich leicht lösliche, flache, gelbe Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthielten, welches bei 110—120° weggeht. Techow erhielt ein Salz mit vier Molekülen Wasser.

I. 0·3205 *g* lufttrockener Substanz gaben beim Erhitzen im Trockenschranke 0·0245 *g* Wasser ab und lieferten 0·0952 *g* Na_2SO_4, entsprechend 0·03084 *g* Natrium.

II. 0·250 *g* Substanz gaben 0·0748 *g* Na_2SO_4, entsprechend 0·02423 *g* Natrium.

III. 0·292 *g* Substanz gaben 0·0862 *g* Na_2SO_4, entsprechend 0·0279 *g* Natrium.

	Berechnet für $C_6H_6NaN_3O_5+H_2O$	Gefunden		
		I	II	III
H_2O.....	7·44%	7·64	—	—
Na.....	9·54	9·62	9·69	9·56

Ammoniumsalz, $C_6H_6(NH_4)N_3O_5$.

Dieses ist wohl das am meisten charakteristische Salz der Dimethyldiliturs̈äure. Man erhält es leicht durch Übersättigen der Säurelösung mit Ammoniak und Eindampfen der Flüssigkeit. Auch die von der Darstellung der Säure herrührenden Mutterlaugen und Waschwässer werden am besten auf dieses Salz verarbeitet. Es krystallisirt aus der concentrirten Lösung bei langsamem Abkühlen in mehreren Centimeter langen, dünnen, lebhaft glänzenden Nadeln, die im trockenen Zustande Seidenglanz zeigen und einen leicht violetten Schimmer besitzen.

0·227 *g* der lufttrockenen Substanz gaben 0·278 *g* Kohlensäure und 0·101 *g* Wasser, entsprechend 0·0758 *g* Kohlenstoff und 0·01125 *g* Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden
C.....	33·03%	33·39
H.....	4·59	4·95

Calciumsalz, $(C_6H_6N_3O_5)_2Ca$.

Durch Neutralisation der heissen Säurelösung mit kohlensaurem Calcium bereitet, scheidet es sich beim Erkalten des Filtrates in dicken, flachen Prismen ab, welche in der Farbe dem Eisenoxydulammoniumsulfat gleichen. Das Salz ist krystallwasserfrei und verliert bei 120° nichts an Gewicht.

0·2655 *g* Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0755 *g* $CaSO_4$, entsprechend 0·02603 *g* Calcium.

	Berechnet	Gefunden
Ca.....	9·80%	9·80

Baryumsalz, $(C_6H_6N_3O_5)_2Ba+2H_2O$.

Es wird wie das vorige Salz erhalten und bildet rosenfarbige, zu kleinen Drusen zusammengelegte, flache Nadeln, die abfiltrirt eine schimmernde Masse darstellen. Da die rosenrothe Farbe des Salzes auffallend war und ich anfangs an eine

Verunreinigung mit einem fremden Metalle dachte, wurde das Salz mehrere Male aus Säurepräparaten verschiedener Darstellung und chemisch reinem Baryumcarbonat dargestellt, stets mit dem gleichen Erfolge, Aussehen und Farbe waren immer dieselben, auch Kochen mit Thierkohle änderte daran nichts.

I. 0·2718 *g* lufttrockener Substanz gaben beim Trocknen bei 110° 0·0168 *g* Wasser und hinterliessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·114 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·0655 *g* Baryum.

II. 0·276 *g* Substanz gaben, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, 0·1125 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·06615 *g* Baryum.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
H_2O.....	6·28%	6·18	—
Ba	23·91	24·00	23·97

Strontiumsalz, $(C_6H_6N_3O_5)_2Sr$.

Wird leicht aus kohlensaurem Strontium und der freien Säure erhalten und bildet kurze, dicke, licht kornblumenblaue Krystalle, welche bei 110—115° nichts an Gewicht verlieren.

0·228 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·085 *g* $SrSO_4$, entsprechend 0·04048 *g* Strontium.

	Berechnet	Gefunden
Sr	17·91%	17·75

Magnesiumsalz, $(C_6H_6N_3O_5)_2Mg+4H_2O$.

Aus Magnesiumcarbonat und der freien Säure dargestellt, krystallisirt in kurzen, derben oder auch sehr langen, dünnen, gelblichgrünen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

0·2337 *g* Substanz verloren bei 105° 0·034 *g* Wasser und gaben 0·0587 *g* $MgSO_4$, entsprechend 0·01174 *g* Magnesium.

	Berechnet für $(C_6H_6N_3O_5)_2Mg+4H_2O$	Gefunden
H_2O.....	14·52%	14·55
Mg	4·84	5·02

Bleisalz, $C_6H_6N_3O_5.Pb.OH$.

Dilitursaures Ammoniak wird von Bleiacetat nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig. Am besten werden heisse Lösungen beider Körper gemischt, wodurch sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag auftritt, der dünne Blättchen bildet und abfiltrirt eine prächtig atlasglänzende, hellgelbe Masse darstellt. Die Erscheinung der Ausfällung erinnert lebhaft an das Umkrystallisiren von Jodblei. Die Zusammensetzung beweist, dass ein basisches Salz vorliegt.

0·3688 *g* Substanz gaben in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt etc., 0·1926 *g* PbO, entsprechend 0·17878 *g* Pb.

	Berechnet für $C_6H_6N_3O_5.Pb.OH$	Gefunden
Pb	48·82%	48·48

Silbersalz, $C_6H_6AgN_3O_5$.

Dasselbe wurde ebenfalls aus der freien Säure und aufgeschlemmtem Silbercarbonat dargestellt und bildete grauviolette, glasglänzende Prismen, die krystallwasserfrei waren.

0·1605 *g* des Salzes gaben beim Glühen 0·056 *g* Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	35·07%	34·89

Es wurde auch der Versuch gemacht, aus der Dimethylviolursäure und der Dimethyldilitursäure eine dem Violantin entsprechende Verbindung herzustellen, doch ohne Erfolg; vielleicht ist zur Bildung dieser Verbindung das Vorhandensein einer Imidgruppe nöthig.

Durch Erwärmen mit überschüssigem Alkali werden, wie auch Techow beobachtete, sowohl die Dimethylviolursäure, als auch die Dimethyldilitursäure leicht zersetzt; besonders erstere ist unbeständig und entwickelt mit überschüssiger Lauge

bald Methylamingeruch. Durch gemässigte Alkaliwirkung kann leicht eine Spaltung vorgenommen werden, wobei aber nicht, wie man erwarten könnte, Nitrosomalonsäure, respective Nitromalonsäure neben Dimethylharnstoff entstehen, sondern es wird unter Wasseraufnahme Kohlensäure abgespalten und die methylirten Amide der genannten Säuren gebildet, von denen das Dimethylnitromalonamid den Charakter einer Säure hat.

Die nähere Beschreibung dieser Körper, sowie die Versuche, von dem Nitromalonamid zur Nitromalonsäure oder eventuell zur Nitroessigsäure zu kommen, werden Gegenstand einer eigenen Mittheilung sein.

III. SITZUNG VOM 24. JÄNNER 1895.

Bei Eröffnung der Sitzung bringt der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, zur Kenntniss, dass nach einer vorläufigen Mittheilung des hiesigen Hof- und Gerichtsadvocaten Herrn Dr. Othmar Reiser der gestern verstorbene Wiener Bürger Herr Joseph Treitl, Director der Ersten Österreichischen Sparcassa, die kaiserliche Akademie der Wissenschaften testamentarisch zur Universalerbin seines beträchtlichen Vermögens eingesetzt hat.

Zugleich theilt der Vorsitzende aus dem Wortlaute des vom genannten Testamentsexecutor bekanntgegebenen §. 9 des Testamentes vom 9. Mai 1880 einen Auszug mit.

Die anwesenden Mitglieder geben den Gefühlen der Dankbarkeit für den hochherzigen Spender durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1894), Abtheilung III der Sitzungsberichte vor.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Staatsgymnasium im V. Bezirke in Wien, übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (11. Fortsetzung).

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht drei Arbeiten aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien:

1. »Über die Affinitätsconstanten der mehrbasischen Säuren und der Estersäuren«, von Dr. R. Wegscheider.

2. »Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung«, von Dr. R. Wegscheider.
3. »Über den Nicotinsäureäthylester und die Überführung desselben in β-Amidopyridin«, von Felix Pollák.

Der Vorsitzende übergibt mit Bezug auf die in der Sitzung vom 10. Jänner l. J. vorgelegte Serie der neuesten Mondarbeiten von Herrn Director Dr. L. Weinek in Prag die eingelangten Fortsetzungen.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

IV. SITZUNG VOM 7. FEBRUAR 1895.

Der Secretär legt das erschienene Heft X (December 1894) der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Prof. Zd. H. Skraup übersendet drei im chemischen Institut der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen, betitelt:

1. »Notiz über das Cinchotenin«, von Dr. P. Fortner.
2. »Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchotin und Hydrochinin,« von Dr. G. Pum.
3. »Über Cinchotin und Cinchotenin,« von Prof. Zd. H. Skraup.

Das c. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag: »Über eine neue Bildungsweise des Pr—2,3-Dimethylindols«, von K. Brunner.

Herr Prof. Dr. H. Chiari in Prag übersendet eine Abhandlung: »Über Veränderungen des Kleinhirns, des Pons und der Medulla oblongata infolge von cogenitaler Hydrocephalie des Grosshirns«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Herrn F. Haiser durchgeführte Arbeit: »Zur Kenntniss der Inosinsäure«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Prof. G. v. Niessl in Brünn, betitelt: »Untersuchungen über den Einfluss der räumlichen Bewegung des Sonnensystems auf die Vertheilung der nachweisbaren Meteorbahnen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht folgende Mittheilung von Dr. Victor Schumann in Leipzig: »Zur Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. A. Lieben überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. C. Liebermann aus Berlin: »Zur Formel der Quercetinderivate«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht folgende zwei Arbeiten aus dem III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien, von Herrn Paul Cohn:

1. »Über einige Derivate des Phenylindoxazens.« (II. Mittheilung).
2. »Über die Bildung von Cyclophenylenbenzylidenoxyd.«

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Medicinisch-naturwissenschaftliche Gesellschaft zu Jena, Denkschriften, IV. Band. Prof. Semon, R., mit Unterstützung des Herrn Dr. P. v. Richter: Zoologische Forschungen in Australien und dem Malayischen Archipel in den Jahren 1891—1893. I. Bd.: Ceratodus (I. Lieferung). (Mit 8 Tafeln und 2 Textfiguren). Text und Atlas. — II. Bd.: Monotremen und Marsupialier (I. Lieferung). (Mit 11 Tafeln und 20 Textfiguren). Text und Atlas. — V. Bd.: Statistik und Thiergeographie (I. Lieferung). (Mit 5 Tafeln und 6 Textfiguren). Text und Atlas. — Jena, 1893—1894; 4°.

Société Belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie in Brüssel, Bulletin: Tome I—VIII, Brüssel, 1887—1894, 8°.

Notiz über das Cinchotenin

von

Dr. **Paul Fortner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Graz.

Das Cinchotenin nimmt leicht einen Acetyl- oder Benzoylrest auf. Diese Thatsache, die von Ratz[1] festgestellt worden ist und das Vorhandensein eines Phenol- oder Alkoholhydroxyls wahrscheinlich gemacht hatte, bot demselben seinerzeit Veranlassung, auch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Cinchotenin zu studiren, um hiedurch Aufklärung über die Function der in diesem intermediären Oxydationsproducte des Cinchonins vorhandenen Sauerstoffatome zu geben. Auf dem von ihm nach Analogie der Versuche von Koenigs und Hoerlin[2] eingeschlagenen Wege erhielt er in einem Falle einen gechlorten Körper, dessen Analyse auf ein Monochlorsubstitutionsproduct schliessen liess. Bei späteren Versuchen erhielt er jenen Körper nicht mehr.

Zu eben diesem negativen Resultate gelangte auch ich, als ich diese Versuche nach dem Abgange des Dr. Ratz von der hiesigen Universität nach seinen Angaben wiederholte; ich konnte sogar in den Mutterlaugen nach der Zersetzung des Reactionsproductes durch Ammoniak rückgebildetes oder unverändertes Cinchotenin nachweisen.

Dagegen gelang es mir auf einem anderen Wege einigermassen Licht in die Natur der Sauerstoffatome des Cinchotenins zu bringen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 16.

[2] B. B. 27, 2290—2292.

Im Nachstehenden theile ich zunächst die oberwähnten noch nicht veröffentlichten Ratz'schen Versuche, dann meine eigenen mit.

Unter Anwendung von Chloroform oder Phosphoroxychlorid als Verdünnungsmittel wurde die zwei- bis fünffache Menge Phosphorpentachlorid bei Wasserbadtemperatur auf feingepulvertes, bei 110° getrocknetes Cinchotenin durch 2 bis 4 Stunden einwirken gelassen, das Reactionsproduct mit Eiswasser zerlegt, mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und nach theilweisem Abdestilliren daraus durch Ligroin abgeschieden. Es wurde dabei ein gummiartiger, schwach gelblicher Körper erhalten, der aus keinem Lösungsmittel krystallisirte und sich in Kalilauge nach längerem Kochen unter starker Bräunung löste.

Das Platindoppelsatz des Körpers lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·3468 *g* Substanz lieferten 0·0903 *g* Pt.
II. 0·4103 *g* Substanz lieferten 0·1021 *g* Pt; 0·4565 *g* CO_2; 0·1183 *g* H_2O.
III. 0·3628 *g* Substanz lieferten 0·4633 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	—	31·32	—
H	—	3·31	—
Pt	26·02	25·68	—
Cl	—	—	31·57

Diese Procentzahlen lassen am ehesten auf einen Körper schliessen, in welchem eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}N_2O_2Cl.H_2PtCl_6$	Gefunden
C	29·18	31·32
H	2·85	3·31
N	3·80	3·70
O	4·32	4·42
Pt	26·32	25·68
Cl	33·53	31·57

Die leichte Ätherificirbarkeit des Cinchotenins in absolut-alkoholischer Lösung durch trockenes Salzsäuregas, sowie seine Leichtlöslichkeit in kaltem Alkali, beides ausgesprochene Eigenschaften einer Carbonsäure, liessen vermuthen, dass durch mässige Einwirkung von Phosphorpentachlorid in erster Phase des Processes ein Säurechlorid gebildet werden könnte, welches dann jedenfalls durch Umsetzung mit Wasser Cinchotenin regeneriren, mit Alkohol aber den Äthyläther des Cinchotenins bilden müsste, welcher dann seinerseits wiederum im Vergleiche mit dem von Ratz[1] dargestellten und genau charakterisirten Äthylcinchotenin einen Rückschluss auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe im Cinchotenin gestatten würde.

Diese Überlegung bildete die Veranlassung zu meinen folgenden Versuchen.

Bei einem Versuche wurden $2\,g$ bei 105° getrocknetes Cinchotenin mit $1{\cdot}5\,g$ Phosphorpentachlorid überschüttet, wobei schwache Erwärmung wahrnehmbar war, dann mit trockenem Chloroform aufgeschlemmt und solange geschüttelt, bis alles Phosphorpentachlorid in Lösung gegangen war. Dann wurde $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit wurde der im Chloroform suspendirte Körper abfiltrirt und mit Chloroform gewaschen. Das Reactionsproduct zeigte beim Übergiessen mit kaltem Wasser keine Erwärmung, löste sich auch nicht darin, wohl aber beim Erhitzen und erwies sich als deutlich Cl-hältig. Auch mit absolutem Alkohol unter Rückflusskühlung gekocht, trat keine Reaction ein, indem sich nach dieser Operation sowohl Filtrat als Niederschlag als Cl-hältig erwiesen und ersteres auf Zusatz von kohlensaurem Natron einen Niederschlag absetzte, der sich fast vollständig in kaltem Alkali löste, also die Eigenschaften des Cinchotenins hatte. Bei der eben besprochenen Reaction scheint also die Einwirkung derart verlaufen zu sein, dass der grösste Theil des angewendeten Cinchotenins der Einwirkung entzogen war und nebenbei geringe Mengen eines Cl-hältigen Körpers gebildet werden, welcher schwer isolirbar, vielleicht das Säurechlorid ist.

[1] Monatshefte für Chemie, 16.

Bei einem anderen Versuche wurde trockenes Cinchotenin mit der fünffachen Menge Phosphorpentachlorid in trockenem Chloroform aufgeschlemmt, 5 Stunden zum Sieden erhitzt, hierauf das Chloroform abdestillirt und zum Rückstand unter Eiskühlung absoluter Alkohol gegossen. Nachdem Lösung eingetreten war, wurde am Dampfbade eingedunstet und von den abgeschiedenen Krystallen filtrirt. Die Krystalle in wenig Wasser aufgelöst, lieferten beim Versetzen mit 5% Kalilösung einen anfangs schmierigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, der sich nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als schwach Cl-hältig erwies und bei 210° schmolz. Nach nochmaligem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle wurde der Körper Cl-frei erhalten und zeigte den Schmelzpunkt des Äthylcinchotenins 210°5. Der Körper löste sich in kaltem Alkali nicht, beim Kochen damit äusserst schwierig, zeigt also vollständig die Eigenschaften des von Ratz dargestellten Äthylcinchotenins.

Seine Elementaranalyse lieferte, wenn auch nicht in ganz genau stimmenden Zahlen, den weiteren Beweis dafür.

0·1910 *g* Substanz lieferten 0·1258 *g* H_2O und 0·4898 *g* CO_2, entsprechend 0·0139 *g* H und 0·1335 *g* C.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{19}N_2O_3.C_2H_5$	Gefunden
C	70·56	69·94
H	7·08	7·30

Da es aber immerhin zweifelhaft erscheinen könnte, ob der hier thatsächlich erhaltene Äther aus einem primär entstandenen Säurechlorid gebildet wurde oder nicht vielmehr seine Entstehung einer Wechselwirkung zwischen unverbrauchtem Phosphorpentachlorid und absolutem Alkohol, bei welchem Processe eben auch die freiwerdende Salzsäure ätherificirend wirken könnte, verdanke, wurde ein weiterer Versuch angestellt, der ein solches Bedenken absolut ausschloss.

Zu diesem Zwecke wurde 1 *g* Cinchotenin, das feingepulvert bei 110° getrocknet worden war, in eine Lösung von

0·6 *g* Phosphorpentachlorid in 20 *g* Phosphoroxychlorid eingetragen und über freier Flamme unter Luftkühlung zum gelinden Sieden erhitzt. Dabei trat anscheinend Reaction ein, indem sich das Cinchotenin zu einer klebrigen Masse zusammenballte, die nach dem Erkalten fest und krystallinisch wurde. Das Reactionsproduct wurde abgesaugt, mit Toluol und endlich mit Petroläther vom anhaftenden Phosphoroxychlorid befreit und ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt.

Ein Theil des vollkommen trockenen Reactionsproductes, das an der Luft nach einiger Zeit Feuchtigkeit anzieht, wurde mit Wasser übergossen, wobei unter sehr starker Erwärmung Lösung eintrat. Die stark saure Lösung wurde nun allmälig bis zur schwach alkalischen Reaction mit Kalilauge versetzt, wobei ein Niederschlag ausfiel, von dem abfiltrirt wurde. Dieser Niederschlag löst sich in der Kälte in Alkalien und zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt des Cinchotenins. Das Filtrat von diesem Niederschlage wurde nach genauer Neutralisation mit Schwefelsäure zur Krystallbildung eingedampft, mit Alkohol übergossen, von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen durch Filtration getrennt und endlich die alkoholisch wässerige Lösung eingedampft. Auch die hier ausgeschiedenen Krystalle konnten in Folge ihrer Leichtlöslichkeit in kaltem Alkali, sowie durch ihren Schmelzpunkt als Cinchotenin identificirt worden.

Ein anderer Theil des Reactionsproductes wurde trocken mit absolutem Alkohol übergossen, wobei auffallenderweise keine merkliche Temperaturerhöhung zu beobachten war, am Dampfbade eine Zeit lang erwärmt, dann der Alkohol verjagt, mit Wasser aufgenommen, mit kohlensaurem Alkali neutralisirt, endlich mit Alkali alkalisch gemacht und die anfangs klebrige, später krystallinisch gewordene Ausscheidung durch Filtration von der alkalischen Mutterlauge getrennt. Der so entstandene Körper zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt des Äthylcinchotenins und löste sich nicht in kalter Kalilauge.

Diese Reaction scheint mit Sicherheit für die Anwesenheit einer Carboxylgruppe zu sprechen, so dass nun das von Ratz dargestellte Äthylcinchotenin als ein wahrer Äther anzusprechen ist.

Eine Abspaltung der Carboxylgruppe aus dem Cinchotenin durch Erhitzen im kohlensäurefreien Luftstrom bis über den Schmelzpunkt zu erzielen, ist mir nicht gelungen. Es scheint schon früher eine tiefergehende Zersetzung einzutreten, Kohlensäure tritt aber nicht aus.

Erfolglos wurde auch die Einwirkung von bei 0° gesättigtem absolut-alkoholischem Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen auf den Ester versucht. Bei Einwirkung in der Kälte, bei 100° und bei 170° konnte bloss Cinchotenin nachgewiesen werden; bei einer Einwirkung von 200° war eine durchgreifende Zersetzung eingetreten.

Die Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Cinchotenin werden fortgesetzt.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchotin und Hydrochinin

von

Gustav Pum.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Nachdem der grösste Theil der wichtigen Chinaalkaloide auf ihr Verhalten zu überschüssiger Jodwasserstoffsäure im hiesigen Institute untersucht worden ist, schien es von Interesse, auch einige der natürlich vorkommenden Hydrobasen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure zu behandeln. Die Versuche erstreckten sich auf das Cinchotin und Hydrochinin. Da letzteres hinreichend rein im Handel zu haben, wurde die Handelsware verwendet, ersteres wurde aus käuflichem Cinchonin dargestellt und da bei der Darstellung einige neue erfolgreiche Modificationen des bisherigen Verfahrens vorgenommen wurden, will ich dieselben kurz beschreiben. 5 *kg* käufliches Cinchonin wurden in 2500*g* Wasser unter Zusatz von 1730*g* concentrirter H_2SO_4 aufgelöst, die Lösung filtrirt und dann 700*g* des Lösungsmittels verdampft, so dass ungefähr die Hälfte des sauren Sulfats auskrystallisiren musste. Die ausgeschiedenen Krystalle, noch zweimal aus Wasser umkrystallisirt, ergaben eine Ausbeute von 3·5 *kg* saurem Cinchoninsulfat, welches zwar wenig, aber immer noch Cinchotin enthält und von letzterem, wie bekannt, nur durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt werden kann. Die erhaltene Mutterlauge der ersten Krystalle lieferte beim Eindampfen noch drei weitere Fractionen von Krystallen, deren jede um einmal mehr als die vohergehende umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute betrug 1·8 *kg*. Die von der letzten Fraction abgesaugte Mutterlauge bildet eine braune, dicke Flüssigkeit,

welche beim weiteren Eindampfen nicht mehr, wohl aber beim längeren Stehen in flachen Gefässen krystallisirte. Diese letzten Krystalle des sauren Cinchoninsulfates, welche nicht mehr compacte Prismen, sondern nadelig gestaltet sind, wurden, da sie wie später angegeben, auf Cinchotin geprüft, grössere Mengen davon enthielten, direct darauf verarbeitet. Die letzten Mutterlaugen der nadeligen Bisulfate krystallisiren nicht mehr. Sie wurden mit Natronlauge ausgefällt, ausgewaschen, abgepresst und der Pressrückstand mit der fünffachen Menge Wasser angerührt und unter Erwärmen mit Salzsäure aufgelöst, mit der Vorsicht, dass ein kleiner Theil der Base ungelöst und die Reaction neutral blieb. Die filtrirte Lösung erkaltet und längere Zeit gerührt erstarrte zu einem Krystallbrei des neutralen Chlorhydrates, der, von der Mutterlauge abgesaugt, mit wenig Wasser angerührt und nochmals abgesaugt, ganz weisse Krystalle lieferte. Die Mutterlauge der Chlorhydrate eingedampft, liefert noch eine zweite, eventuell dritte Krystallisation, die, wie eben erwähnt behandelt, ebenfalls ziemlich reine Salze liefert. Die Ausbeute der trockenen Chlorhydrate betrug roh gewogen 500*g*. Die Abscheidung der neutralen Chlorhydrate gewährt den Vortheil, dieselben leicht von den unkrystallisirbaren, braunen Verunreinigungen trennen und diese letztern bei der folgenden Oxydation mit übermangansaurem Kali ausschliessen zu können. Zunächst wurde nun der Reductionswerth auf 4% Kaliumpermanganatlösung, respective der beiläufige Gehalt von Cinchonin und Cinchotin, sowohl in den letzterhaltenen Krystallen des Bisulfates, als auch denen der Chlorhydrate in der Weise bestimmt, dass die einem Gramm Base entsprechenden Mengen der Salze in der zwanzigfachen Menge Wasser gelöst, bei den neutralen Chlorhydraten noch die zur Bildung der sauren Salze nothwendige Menge verdünnter Schwefelsäure zugefügt und dann mit Eis gekühlt wurde. In die abgekühlte Lösung wurde unter Umrühren aus einer Bürette solange vierpercentige Kaliumpermangantlösung zufliessen gelassen, bis ein auf Filtrirpapier gebrachter Tropfen einen rothen Saum hatte und eine vom Braunstein abfiltrirte Probe durch einen weiteren Tropfen Permanganatlösung roth gefärbt wurde, welche Rothfärbung nicht gleich, sondern erst nach 2—3 Minuten ver-

schwinden durfte. Dieser Versuch wurde auch mit reinem Cinchonitinsulfat gemacht und aus den verschiedenen verbrauchten Mengen von Permanganatlösung die beiläufigen Mengen von Cinchontin berechnet. Die letzte nadelige Krystallisation der Bisulfate enthielt danach gegen 20%, die Chlorhydrate gegen 40% an Cinchotin. Im grösseren Maassstabe wurde die Darstellung in der Weise ausgeführt, dass 200 *g* der trockenen Salze in der zwanzigfachen Menge Wasser gelöst, bei den Chlorhydraten mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, durch ein Rührwerk in rotirender Bewegung, durch eingeworfenen Schnee oder Eis immer unter 10° gehalten wurde; in diese Lösung floss langsam die früher durch einen Versuch festgestellte Menge vierpercentiger Permanganatlösung. Dieselbe betrug für 200 *g* des trockenen Chlorhydrates 2360 cm^3, für dieselbe Menge des trockenen, nadeligen Sulfates 2140 cm^3. Nach dem Eintragen sämmtlicher Permanganatlösung wurde die Lösung zum Sieden erhitzt, durch Colliren von Braunstein getrennt und die erkaltete Lösung mit berechneter überschüssiger Kalilauge ausgefällt, collirt und die Base ausgewaschen. Die alkalische Lösung wurde auf Cinchotenin verarbeitet. Nach dem Auspressen und Trocknen bei 100° wurde die Base durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute an ganz reinem krystallisirten Cinchotin betrug 300*g*. Um zu erfahren, ob sich dieser ziemlich umständliche Weg der Reindarstellung des Cinchotins nicht ganz vermeiden liesse, versuchte ich Cinchonin und Cinchotin durch die verschiedene Löslichkeit der sauren Chlorhydrate zu trennen. Letzterer Weg ist nicht ausführbar, da das in concentrirter Säure ziemlich schwer lösliche, saure Salz des Cinchotins von anhängendem Cinchoninsalz in Lösung gehalten wird. Dafür ist die Trennung durch die sauren jodwasserstoffsauren Salze unschwer ausführbar. 34 *g* der früher erwähnten Chlorhydrate von Cinchonin und Cinchotin wurden in der möglichst kleinsten Menge concentrirter Salzsäure gelöst und mit etwas mehr als der berechneten zur Bildung der sauren Jodhydrate nothwendigen Menge von Jodkalium in gesättigter, wässeriger Lösung versetzt. Der reichlich ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt. Man erhält so gelbe Krystalle,

die sich bei 230° dunkel färben und unter Zersetzung bei 260 bis 262° schmelzen. Ein Theil der Krystalle in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat ausgefällt und bis zum Verschwinden der Jodreaction gewaschen, ergibt die Base, welche aus 50% Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 266—267° zeigt. Für Cinchotin wird 268° als Schmelzpunkt angegeben. 1 *g* der Base in 20 *g* Wasser und der zur Bildung des sauren Salzes nothwendigen Mengen verdünnter Schwefelsäure gelöst, entfärbt einen Tropfen zugesetzter Permanganatlösung erst in 1—2 Minuten, während Cinchonin unter denselben Umständen gar keine Rothfärbung der Flüssigkeit, sondern sofort einen braunen Niederschlag gibt. Durch diese Reaction sowohl als auch den gefundenen Schmelzpunkt des saueren jodwasserstoffsauren Salzes und den der Base ist es erwiesen, dass man auf dem von mir eingeschlagenen Wege zu verhältnissmässig reinem Cinchotin gelangt. Das erwähnte saure jodwasserstoffsaure Salz erlitt, bei 100° getrocknet, fast keinen Verlust, enthält also kein Krystallwasser.

0·2215 *g* gaben 0·187 *g* AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O(HJ)_2$	Gefunden
J.....	46·01	45·77

Das Salz ist im kalten Wasser sehr schwer, leicht in heissem; ziemlich leicht in starkem, am leichtesten in verdünntem Weingeist löslich. Ein Theil des saueren jodwasserstoffsaueren Salzes wurde mit der zehnfachen Menge farbloser Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 fünf Stunden am Wasserbade erwärmt. Es trat fast vollständige Lösung ein; nach dem Erkalten schied sich der grösste Theil des Gelösten wieder aus. Die abgeschiedenen Krystalle, aus Alkohol umkrystallisirt, sind gelb und frei von Krystallwasser.

0·209 *g* gaben 0·177 *g* AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O(HJ)_3$	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O(HJ)_2$	Gefunden
J	56·02	46·01	45·93

Diese Zahlen stimmen für das unveränderte saure jodwasserstoffsaure Cinchotin, die Substanz färbt sich bei 232° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 263—264°. Es ist also kein weiteres Molekül Jodwasserstoff addirt worden. Um endgiltig zu entscheiden, ob eine Addition stattgefunden, wurde ein Theil der Verbindung in Wasser gelöst, mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung gefällt und bis zum Verschwinden der Jodreaction gewaschen. Die gefällte und ausgewaschene Base zeigte, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber erwärmt, keine Spur von Jodreaction, aus 50% Alkohol einmal umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 267°.

Einwirkung überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf Hydrochinin.

10 *g* käufliches Hydrochininsulfat wurden in 20 *g* Wasser unter Zusatz von 4 *g* concentrirter Salzsäure gelöst und mit einer gesättigten Lösung von 15 *g* Jodkalium in Wasser versetzt. Es scheidet sich zuerst ein gelbes Öhl ab, welches nach längerem Reiben mit dem Glasstab krystallinisch erstarrt. Die krystallinische Masse wurde heiss in der kleinsten Menge 96% Alkohols gelöst, mit dem gleichen Volum heissen Wassers versetzt. Nach dem Erkalten scheiden sich hellgelbe Krystalle ab, die zwischen Filtirpapier getrocknet, bei 100—105° Krystallwasser abgaben.

0·559 *g* gaben 0·047 *g* H_2O.

	Berechnet für	
	$C_{20}H_{26}N_2O_2(HJ)_2+4H_2O$	$C_{20}H_{26}N_2O_2(HJ)_2+3H_2O$
H_2O	11·00	8·49

	Gefunden
H_2O	8·40

Dieses aus 50% Alkohol umkrystallisirte saure jodwasserstoffsaure Hydrochinin enthält 13 Moleküle Krystallwasser, während das von Hesse[1] beschriebene 4 Moleküle enthält.

[1] Annalen, 241, 261.

5 *g* dieses Salzes mit 50 *g* entfärbter Jodwasserstoffsäure, vom specifischen Gewichte 1·7, drei Stunden am Dampfbade erhitzt, löst sich leicht auf, beim Erkalten scheidet sich nichts ab. Es wurden daher drei Viertel des Lösungsmittels im Vacuum am Wasserbade abdestillirt, der Rückstand erstarrte nach dem Erkalten krystallinisch. Nach dem Absaugen sind die abgeschiedenen Krystalle in Wasser, verdünntem und gewöhnlichen concentrirten Weingeist sehr leicht löslich. Die letztere Lösung liefert beim langsamen Verdunsten ziemlich grosse, gelbe Krystalle, die am Lichte rasch dunkler werden. Zwischen Filtrirpapier zur Lufttrockene gebracht, verlieren dieselben bei 100° nicht merklich an Gewicht, sind also krystallwasserfrei. Um zu entscheiden, ob Jodwasserstoff additionell gebunden, löste ich einen Theil der Krystalle in Wasser, fällte mit überschüssigem Natriumcarbonat aus. Die ausgefällte und mit Wasser bis zum Verschwinden der Jodreaction ausgewaschene Base gab, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber erwärmt, nicht die Spur einer Jodreaction, ist also jodfrei, dagegen unterscheidet sie sich vom Hydrochinin, dass sie in Kalilauge leicht und vollständig löslich ist und beim Neutralisiren mit Schwefelsäure wieder abgeschieden wird, eine Eigenschaft, die, wie Skraup[1] beschrieben, auch ein Abkömmling des Chinins zeigt, welche aus letzterer durch Abspaltung einer Methylgruppe entstanden.

Die erhaltene Jodwasserstoffverbindung bräunt sich bei 228° und schmilzt unter Zersetzung bei 239—240°.

0·302 *g* gaben 0·324 *g* AgJ.

	Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2O_2(HJ)_2$	Gefunden
J.....	45·07	44·84

Die mit Natriumcarbonat abgeschiedene Base wurde heiss in 96% Alkohol gelöst, mit dem doppelten Volum heissen Wassers versetzt. Nach dem Erkalten schieden sich zu Drusen vereinigte, weisse Krystalle ab, welche zwischen Filtrirpapier abgepresst und getrocknet, bei 165° sich dunkler färbten und

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, 431.

bei 170° bei vollständiger Braunfärbung schmolzen. Es erfolgt also auch bei der Behandlung des Hydrochinins mit überschüssigen Jodwasserstoff keine Addition, wohl aber die Abspaltung einer Methylgruppe.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass Cinchotin und Hydrochinin, die um 2 Wasserstoffatome reicher sind, als Cinchonin und Hydrochinin, die Fähigkeit abgeht, Jodwasserstoffsäure zu addiren.

Während der Niederschrift wurde ich aufmerksam, dass Comstock und Königs[1] gelegentlich kurz mitgetheilt haben, dass Cinchotin mit Bromwasserstoffsäure nur Spuren von bromhältigen Basen liefert, was mit meinen Beobachtungen übereinstimmt.

Die natürlichen Hydrobasen haben daher das Verhalten von gesättigten, die gewöhnlichen Chinaalkaloide von ungesättigten Verbindungen.

[1] Berl. Ber., XX, 2521.

Über das Apochinin und seine Äther

(I. Mittheilung)

von

Ed. Lippmann und **F. Fleissner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1895.)

Das Apochinin wurde 1880 von O. Hesse[1] entdeckt und dessen Beziehungen zum Chinin klargelegt. Durch Einwirkung verdünnter Salzsäure (Dichte 1·125) bei 140—150° erhielt Hesse eine Base, die als dem Chinin entsprechende Phenol aufzufassen ist,

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + HCl = CH_3Cl + C_{19}H_{22}N_2O_2$$

und welchem er den Namen Apochinin beilegte. Wird die allgemein übliche Structurformel für Chinin angenommen:

$$CH_3O \cdot C_9H_6NC_9H_{11}CH_3NHO,$$

so wäre das Apochinin als $HOC_9H_6NC_9H_{11}CH_3NHO$ aufzufassen.

Da die Methoxylgruppe im nicht hydrirten Theile des Chininmoleküls als präexistirend angenommen wird, so müsste im Apochinin am selben Orte die Hydroxylgruppe stehen. Durch Einwirkung von Alkylchloriden auf Apochininnatrium müsste man zum Chinin und seinen Homologen gelangen. Von dieser Anschauung ausgehend haben wir unsere Versuche aufgenommen. Sehr bald zeigte es sich jedoch, dass das Apo-

[1] Liebig's Ann., 205.

chinin nicht direct aus dem Chinin nach dem oben angedeuteten Processe entsteht, dass der Abspaltung der Methylgruppe eine Umlagerung in Isomere des Chinins, wie dieselben Hesse beim Cinchonin und anderen Chinaalkaloiden gefunden hat, vorangeht, so dass sehr wahrscheinlich das Apochinin nicht aus Chinin, sondern aus seinen Isomeren gebildet wird. Diese Ansicht wird durch die Thatsachen gestützt, welche seit einiger Zeit bekannt geworden sind. Hesse[1] fand in den Cuprea-Arten das Isomere des Apochinins, das Cupreïn, und Grimaux[2] überführte das letztere Alkaloid in Chinin und seine Homologen. Da nun das Cupreïn als die dem Chinin zu Grunde liegende Phenolbase angesehen werden muss, so war es nicht wahrscheinlich, dass man, vom Apochinin ausgehend, durch Einführung von Alkylgruppen Chinin und dessen Homologe erhalten würde, wenn nicht eine Umlagerung in das Cupreïn stattgefunden hätte, welcher Fall bis heute nicht beobachtet wurde. Es liegen also wahrscheinlich Isomere[3] des Chinins und deren Homologe vor.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chinin.

Concentrirte Säure wirkt bekanntlich derart ein, dass sich unter Austritt von Chlormethyl das Chlorhydrat des Hydrochlorapochinins bildet. Es lag in Folge dessen nahe, durch Anwendung verdünnter Säuren die Bildung von Additionsproducten zu verhindern, da die Abspaltung von angelagerter Salzsäure kaum durchgeführt werden kann. Hesse hat nun thatsächlich eine verdünnte Säure von der Dichte 1·125 verwendet. Als wir nun seinen Angaben gemäss arbeiteten, fanden wir wohl beim Öffnen der Röhren Chlormethyl, das Reactionsproduct war aber nicht einheitlicher Natur.[4] Ein Theil nur löste sich leicht in Lauge und fällt hieraus durch Salmiak, ein anderer harziger, wird leicht von Äther aufgenommen. Wird die Base demselben durch Säuren entzogen, so erhält man fluorescirende Lösungen, ähnlich jenen des Chinins. Man war also wohl zu

[1] Ann., 230.

[2] Compt. Rend., 112, 114.

[3] Die Untersuchung dieser Isomeren soll nächstens mitgetheilt werden.

[4] Auch dann, wenn genau nach Hesse's Vorschrift vorgegangen wurde.

der Meinung berechtigt, die Einwirkung der Säure sei noch eine unvollständige gewesen, also die gebildete Menge Chlormethyl zu gering.

Nach diesen Erfahrungen lag es nahe, so lange auf 140° bis 150° zu erhitzen, bis sich Methylchlorid bildet oder bis der Röhreninhalt sich beinahe vollständig in Lauge löst. Wir operirten nach beiden Methoden. Die Dauer der Einwirkung der Säure wurde von 10 auf 15, ja auf 30 Stunden erhöht, bis der Röhreninhalt sich als vollständig in Lauge löslich erwies, so dass nur eine Trübung entstand, mitunter vollständige Lösung eintrat. Hiebei färbte sich die Lösung durch Bildung humusartiger Substanzen gelb bis braun. Zur Entfernung der letzteren wurde die Lösung mit Zinnchlorür entfärbt und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Die mit Soda gefällte Base stellt einen flockigen Niederschlag vor, der zuerst auf Thonplatten, dann im Vacuum, schliesslich bei 110° getrocknet wurde. Von den zahlreichen Analysen wollen wir hier nur zwei mittheilen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2H_2O$
	I.	II.	
C	70·1	70·12	69·61
H	7·3	7·44	7·31

Die bei 100° C. getrocknete Base anderer Darstellung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	69·31	69·45	—	—	69·51
H	—	—	7·32	7·31	7·31
N	—	—	8·79	8·47	8·53

Wir glaubten ein Hydrat des Apochinins vor uns zu haben, als die qualitative Prüfung des Alkaloids und seiner Salze einen deutlichen Chlorgehalt zeigte. Zur Feststellung des letzteren wurde eine Apobase benützt, deren Elementaranalyse einen Kohlenstoffgehalt von 70% auswies.

0·655 *g* wurden mit Ätzkalk im Rohr geglüht, die Lösung langsam mit Salpetersäure neutralisirt, mit einer $^1/_{10}$ Normal-

silberlösung gefällt und nach Vollhard mit Schwefelcyanammoniumlösung zurücktitrirt. Es wurden 5·2 cm^3 der Silbersolution verwendet, welche einem Chlorgehalt von 2·81% Chlor entsprechen. Diesem Chlorgehalt entsprechen 27·5% Hydrochlorapochinin.

Demnach besteht die zur Analyse verwendete Substanz aus 72·5% Apochinin und 27·5% Hydrochlorapochinin. Den 72·5% Apochinin entsprechen 53·2% C, den 27·5% Hydrochlorapochinin 17·1% und dem Gemisch beider 53·2 + 17·1 = = 70·3% C.

Hieraus ergibt sich, dass bei der Darstellung der Apobase nach Hesse's Methode das gebildete Alkaloid stets durch anhängendes Hydrochlorapochinin verunreinigt ist. Da eine Entchlorung weder durch Silbernitrat noch durch stundenlanges Kochen mit einer alkoholischen Kalilauge zum Ziele führte, so wurde von der weiteren Verfolgung dieser Methode Abstand genommen.

Versuche, die Base in krystallisirter Form zu erhalten, verliefen zunächst resultatlos. In Alkohol ist die Base zerfliesslich, ebenso lösen Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther leicht; aber nach der Entfernung des Lösungsmittels nach dem Trocknen bei 110—120° enthielt der Rückstand stets grössere oder kleinere Mengen des verwendeten Lösungsmittels, welches selbst durch Evacuiren nicht entfernt werden kann.

Besser bewährte sich für unseren Zweck der Äther. Während der gewöhnliche feuchte Äther beim Abdestilliren eine feuchte klebrige Masse hinterlässt, erhält man nach dem Verdampfen des mit Chlorcalcium getrockneten Äthers eine blendend weisse, harte, körnige, krystallinische Ausscheidung, die aus kleinen Nädelchen besteht, die hartnäckig Krystalläther zurückhalten und diesen weder im Vacuum, noch beim Erhitzen auf 120—130° leicht verlieren. Auch diese Base enthielt Hydrochlorapochinin als Verunreinigung.

Zum Vergleiche wurden nun Versuche mit reinem Hydrochlorapochinin angestellt. Dasselbe erhält man leichter als es angegeben wird. Man hat nur nöthig, Chinin mit bei 0° gesättigter Salzsäure 5 Stunden unter Druck auf 150° zu

erhitzen. Die Reinigung erfolgte nach den genauen Angaben von Zorn. Eine Chlorbestimmung erwies die Reinheit der Substanz. Die Löslichkeit des Hydrochlorapochinins in den oben angeführten Lösungsmitteln, das Verhalten des sauren Oxalats, sowie seines Platindoppelsalzes waren so gleich jenen später zu beschreibenden Derivaten des Apochinins, dass an eine Trennung beider Chinabasen nicht zu denken war. Hesse's Apochinin ist also ein Gemenge von Apochinin, Hydrochlorapochinin und Isomeren des Chinins. Derselbe nimmt bei der Darstellung keine Rücksicht auf die Trennung dieser Basen. Er theilt hierüber Folgendes mit: »Wird die salzsaure Lösung nach erfolgter Reaction mit kaltem Wasser verdünnt und nach und nach mit Ammon ausgefällt, so erhält man das Apochinin als einen voluminösen, flockigen, gelblichweissen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser zur Behandlung mit Thierkohle in Essigsäure zu lösen ist. Die anfänglich bräunlichgelb gefärbte Lösung wird bei dieser Behandlung hellgelb und gibt nur auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser an der Luft zu einer weissen, brockenförmigen Masse eintrocknet, die durch Zerreiben ein weisses Pulver liefert«.

Es ist nun weiter selbstverständlich, dass die Elementaranalyse Hesse's ungeachtet dieser Verunreinigungen mit den von der Theorie verlangten Zahlen annähernd stimmt, da eine Verunreinigung von Hydrochlorapochinin den Kohlenstoffgehalt drückt, jene von Chininbasen dagegen etwas erhöht.

Verhalten des Chinins gegen verdünnte Jodwasserstoffsäure.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure vereinigt sich mit Chinin beim Erwärmen zu Hydrojodchininjodhydrat. Diese letztere Verbindung wird durch Ammon zu Hydrojodchinin. Erhitzt man letzteres Alkaloid mit rauchender Jodwasserstoffsäure, so erhält man Hydrojodapochininjodhydrat, welches mit alkoholischem Kali gekocht, Isoapochinin liefert. Man kann nach dieser Methode allerdings zu einer Apobase gelangen, indessen ist dieser Weg zu umständlich. Es ist einfacher, wenn man die Base mit verdünnter Jodwasserstoffsäure unter Druck

erhitzt. Man kann dann — und dies sichert dieser Methode ihre Brauchbarkeit — das etwa gebildete Hydrojodapochinin, welches sich nur in geringen Mengen bildet, mit Silbernitrat entjoden.[1] Man verfährt am besten nach folgender Weise: 20 *g* reine, schwefelsäurefreie Chininbase wurden mit 100—120 cm^3 Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1·25—1·35 circa 24 Stunden im Einschmelzrohr erhitzt. Beim Mischen der Säure mit der Base krystallisirt sofort das Chininbijodhydrat aus, welches sich beim Erhitzen wieder löst. Nach vollendeter Reaction, welche längere Zeit, wie oben angeführt, beansprucht, scheidet sich an den unteren Theilen der Röhren eine dicke, rothbraune Flüssigkeit aus, die nach einiger Zeit, sich selbst überlassen, krystallisirt und das Apochininjodhydrat vorstellt.

Diese Verbindung als Ausgangspunkt zur Gewinnung der Apobase zu benützen, erscheint wegen der zu grossen Löslichkeit des Salzes in Wasser wenig empfehlenswerth. Man prüft den Röhreninhalt, ob dieser vollständig sich in Lauge löst und hieraus durch Salmiak gefällt wird, wodann die Reaction als beendigt angesehen werden kann. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, wobei vollständige Lösung eintritt; man fügt überschüssige Lauge hinzu, trennt mechanisch den sich ausscheidenden Klumpen ab, neutralisirt mit verdünnter Salzsäure und giesst die saure Lösung in Sodalösung, wo dann die Base in Form weisser Flocken sich ausscheidet, welche beim Erwärmen sich als dicker Niederschlag absetzen. Nach Entfernung der Natronsalze durch Auswaschen wird die Lösung mit Silbernitrat am Wasserbade digerirt, bis alles Jod ausgefällt ist; hiebei können auch braune Substanzen mechanisch mitgerissen werden. Das von Jodsilber getrennte Filtrat wird mit Zinnchlorür versetzt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, endlich mit Thierkohle entfärbt. Man fällt schliesslich mit Soda und erhält die Base als lichtgelben, amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird. Nachdem er abgesaugt

[1] Es ist klar, dass die durch Entjodung entstandene Base wohl isomer aber nicht identisch mit dem beschriebenen Apochinin sein kann. Nun ist aber der Jodgehalt sehr gering und beträgt höchstens ein Procent, demzufolge ist auch die Menge der aus der Jodverbindung entstandenen Base zu unbedeutend um dieselbe als einen integrirenden Bestandtheil des Apochinins anzusehen.

worden, wird er auf einer Thonplatte, dann im Vacuum über Schwefelsäure und schliesslich im Trockenschranke bei 110° getrocknet. Man erhält so ein schwach gelb gefärbtes Pulver, welches leicht elektrisch wird, mit Chlorwasser und Ammoniak keine Chininreaction zeigt, in salpetersaurer Lösung nicht fluorescirt. Mit Eisenchlorid tritt schwache Röthung ein, mit Chloroform und Ätzkali hingegen stärkere Rothfärbung (Rosolsäurereaction). Wie vorher schon erwähnt worden, kann diese Apobase aus Äther krystallinisch erhalten werden, wenn man den ätherischen Auszug mit Chlorcalcium trocknet, wo dann beim Abdestilliren, oft auch beim Stehen weisse, jodfreie Nadeln herausfallen. Unter Umständen gelang es uns, grössere Krystalle, die dem regulären System anzugehören scheinen, zu erhalten. Diese Krystalle sintern bei 160° zusammen, um bei 210° unter Braunfärbung zu schmelzen. Auch gegen andere Lösungsmittel, wie Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Benzol, Petroleumäther zeigt diese Substanz dasselbe Verhalten wie die oben erwähnte chlorhältige: aus diesen Mitteln dargestellt und getrocknet, hält sie selbst bei 110—120° das Lösungsmittel hartnäckig zurück. Die Analyse der amorphen Substanz zeigt, dass dieselbe wahrscheinlich noch immer etwas Wasser zurückhält.

I. 0·1502 *g* gaben 0·3995 *g* Kohlensäure und 0·1058 *g* Wasser.

II. 0·1533 *g* gaben 0·4062 *g* Kohlensäure und 0·106 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2$
	I	II	
C	72·54	72·26	73·54
H	7·81	7·67	7·41

Hingegen gelingt es, aus der aus Äther umkrystallisirten weissen Substanz bessere, der Theorie näher stehende Zahlen zu erhalten.

I. 0·1615 *g* lieferten, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·4318 *g* Kohlensäure und 0·1135 *g* Wasser.

II. 0·1632 *g* gaben 0·4363 *g* Kohlensäure und 0·1123 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{19}H_{22}N_2O_2$
C	72·91	72·91	73·54
H	7·80	7·64	7·40

Die für diese Analyse nöthige Base wurde bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, dann verrieben, wieder getrocknet etc., bis dieselbe sich bei der Probe durch Lösen in verdünnter Säure und Erhitzen als ätherfrei erwies. Trotzdem scheint es, wie die Beleganalysen zeigen, kaum möglich, die letzten Spuren von Äther, die kaum nachweisbar sind, zu entfernen.

Chloroplatinat. Wird eine salzsaure Lösung der krystallinischen Modification mit Platinchlorid gefällt, so erhält man, wenn die erstere schwach erwärmt wird, einen hellgelben krystallinischen Niederschlag, der sich bei weiterem Erhitzen als schweres Krystallpulver absetzt.

I. 0·3512 *g* des bei 115° getrockneten Salzes lieferten geglüht 0·0934 *g* Platin.

II. 0·3113 *g* derselben Substanz gaben ebenso behandelt 0·0834 *g* Platin.

III. 0·3692 *g* wurden mit Kalk geglüht, die Lösung angesäuert und mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung in Überschuss gefällt und das Silber im Filtrate mit Schwefelcyanammonium nach Volhard zurückgewonnen.

IV. Das in III. erhaltene Chlorsilber wurde gewaschen und geglüht gewogen. Es wog 0·4429 *g*.

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{19}H_{22}N_2O_2PtCl_6H_2$
Pt	26·61	26·79	—	—	27·02
Cl	—	—	29·88	29·68	29·60

Oxalat. Das saure Salz wird dargestellt, wenn die Base mit einer Oxalsäurelösung, welche Säure in Überschuss enthält, behandelt wird. Das Salz krystallisirt aus der kalten Lösung in Nadeln, ist in viel heissem Wasser löslich, dagegen nimmt kaltes Wasser weniger auf, noch weniger Weingeist. Durch seine Schwerlöslichkeit dient es zur Isolirung der Base.

0·2005 *g* gaben 0·434 *g* Kohlensäure und 0·1098 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $[C_{19}H_{22}N_2O_2]_2+3C_2H_2O_4$
C	59·04	59·32
H	6·08	5·61

Ausserdem wurde in diesem Salze die Säure als oxalsaurer Kalk bestimmt, indem dasselbe in Salzsäure gelöst, mit Ammon neutralisirt und mit Chlorcalcium gefällt wurde. Man säuert mit Essigsäure an und filtrirt den oxalsauren Kalk, den man bis zur Gewichtsconstanz glüht.

0·285 *g* gaben so behandelt 0·0978 *g* Calciumcarbonat.

	Gefunden	Berechnet für $2C_{19}H_{22}N_2O_2+3C_2H_2O_4$
$C_2H_2O_4$	30·33	30·88

Jodhydrat. Dasselbe bildet sich bei der Darstellung der Apobase auf Zusatz von wenig Wasser und längeres Stehenlassen. Kleine schwach gelblich gefärbte Prismen, in kaltem Wasser schwerer löslich, leicht hingegen wird es von Alkohol aufgenommen. Das lufttrockene Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 110° entweicht. Bei höherem Erhitzen färbt es sich braun.

0·4495 *g* wasserfreie Substanz wurden mit einem Überschuss von $^1/_{10}$ Normalsilberlösung gefällt, das überschüssige Silber mit Rhodanammonium zurücktitrirt. Es wurden 16 cm^3 $^1/_{10}$ Normalsilberlösung verbraucht.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2 2HJ$
J	45·20	44·87

Wie Eingangs erwähnt wurde, beabsichtigten wir die Alkylirung des Apochinins auszuführen, zu welchem Zwecke amorphe Base mit Bromäthyl bei Gegenwart der entsprechenden Menge Natriumäthylat im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt wurde.

Die Abscheidung von Bromnatrium wurde bald beobachtet, indessen erwies sich der grösste Theil des gebildeten Productes als in Wasser löslich, durch Alkalien nicht fällbar; es ist demnach wahrscheinlich, dass sich der Äthyläther des Apochinins gebildet hat, dass aber gleichzeitig sich das Alkylderivat an den Stickstoff angelagert habe. Da es nun bekannt ist, dass Chloräthyl weniger Tendenz zeigt sich anzulagern denn Brom oder gar Jodäthyl, so wurden die folgenden Versuche mit ersterem Alkylchlorid ausgeführt. Wir bereiteten uns alkoholische Lösungen von bekanntem Gehalt, indem wir gewogene Mengen abgekühlten Alkohols mit Chloräthyl sättigten; das letztere wurde aus Alkohol, Chlorzink und Salzsäure dargestellt und durch warmes Wasser entsäuert.

Die Gewichtszunahme der Lösung entspricht dem Gehalte an Chloräthyl. Ferner wurden durch Auflösen von gewogenen Mengen Natriummetall in Alkohol Lösungen von bekanntem Gehalt erhalten. Es wurden 5 *g* Apochinin mit den entsprechenden Mengen Natriumäthylat und Chloräthyl 6—8 Stunden unter Druck im Wasserbade erhitzt. Unter Abscheidung von Kochsalz erfolgt starke Bräunung. Man kann nun den Röhreninhalt folgendermassen verarbeiten: Die angesäuerte Flüssigkeit wird zur Entfernung des Weingeistes am Wasserbade eingeengt und mit einem Überschuss verdünnter Lauge gefällt, wobei das unveränderte Apochinin gelöst, während das gebildete Äthylapochinin gefällt wird. Die alkalische Lösung wird zur Entfernung des mechanisch absorbirten Äthers ausgekocht und durch Fällen mit Salmiak die Apobase isolirt und wiedergewonnen, während die abgehobene ätherische Lösung, mit Chlorcalcium getrocknet, destillirt wird. Der Rückstand hinterlässt eine Base, die in der Kälte, besonders bei Zusatz trockenen Äthers, in kleinen körnigen Krystallen sich ausscheidet. Dieselben schmelzen scharf bei 182°, während Grimand's Äthylcuprein oder »Ouinäthylin« bei 160° erweicht.

Dasselbe bildet ein in Wasser schwer lösliches Sulfat, während jenes unserer Base in diesem Mittel sehr leicht löslich ist.

I. 0·1556 *g* lieferten mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4249 *g* Kohlensäure und 0·1078 *g* Wasser.

II. 0·1529 *g* gaben ebenso behandelt 0·416 *g* Kohlensäure und 0·1055 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O_2$
	I	II	
C	74·47	74·20	74·55
H	7·69	7·66	7·69

Platinsalz. Dasselbe wurde durch Fällung einer schwach erwärmten salzsauren Lösung mit Platinchlorid als schwach gelb gefärbter flockiger Niederschlag erhalten. Getrocknet, also wasserfrei, stellt es ein leichtes Pulver vor, das beim Kochen mit Wasser weissfärbig wird. 0·31 *g* im Vacuum getrocknet verloren im Luftbade bei 115° erhitzt 0·0157 *g* Wasser = 5·04% Wasser, während die Rechnung für $C_{19}H_{21}C_2H_5N_2O_2PtCl_6H_2 + 2H_2O$ 4·81% Wasser verlangt.

0·2943 *g* wasserfreier Substanz hinterliessen geglüht 0·0745 *g* Platin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{21}C_2H_5N_2O_2PtCl_6H_2$
Pt	25·65	26·00

Die weitere Darstellung des Methylapochinins, sowie seiner Homologen soll den Gegenstand fernerer Mittheilung bilden und wird hiemit vorbehalten.

Über den Nicotinsäureäthylester und die Überführung desselben in β-Amidopyridin

von

Felix Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1895.)

Die Beobachtungen über die Abkömmlinge der Ester der Pyridin-[1] und Chinolincarbonsäuren,[2] welche im hiesigen Laboratorium gemacht worden sind, habe ich durch eine Untersuchung der Nicotinsäure zu erweitern gesucht und erlaube mir, in den folgenden Blättern über meine Erfahrungen zu berichten.

Die Ätherification der Nicotinsäure wurde zunächst nach dem Verfahren, welches H. Mayer bei der Picolinsäure in Anwendung gebracht, und das sich dort als günstig bewährt hatte, vorgenommen. Beim Erhitzen des Gemisches von nicotinsaurem Kali und äthylschwefelsaurem Kali auf 150—160° tritt jedoch eine Umsetzung überhaupt nicht ein. Erst bei Temperaturen von 170° an findet Reaction statt. Doch verläuft dieselbe, auch wenn man das Erhitzen sehr lange fortsetzt, niemals quantitativ, und es gelang trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen höchstens 20 Procent eines als Nicotinsäureäthylester anzusprechenden Productes zu gewinnen. Die Hauptmenge des nicotinsauren Kalis wird in betainartige Verbindungen verwandelt, welche sich nur schwierig vom Nicotinsäureäthylester trennen lassen, während ein Theil des Kali-

[1] Monatshefte 1894, S. 164.

[2] Monatshefte 1884, S. 453.

salzes überhaupt unverändert blieb. Der Grund, dass hier die Umsetzung in quantitativer Hinsicht so verschieden von der bei der Picolinsäure beobachteten Weise verläuft, mag wohl darin liegen, dass das Kalisalz der Nicotinsäure in Alkohol ungleich schwieriger löslich ist, als jenes der Picolinsäure.

Der ungünstigen Ausbeute wegen habe ich kurz nach dem Erscheinen der Mayer'schen Arbeit andere Ätherificationsmethoden in Anwendung gebracht und habe bereits vor Jahresfrist gefunden, dass entgegen den Angaben von Hantzsch[1] die Ätherification der Nicotinsäure durch Einwirkung von Salzsäure auf eine heisse, alkoholische Lösung dieser Säure gelingt. Diese Thatsache hat auch Engler[2] beobachtet und hat eine Reihe von Pyridincarbonsäureestern beschrieben.

Darstellung des Nicotinsäureäthylesters.

Dieselbe wurde fast ganz in derselben Weise, wie sie inzwischen Engler beschrieben hat, vorgenommen und ich erhielt den Nicotinsäureäther in einer Ausbeute von über 90% dadurch, dass ich in die siedend heisse Lösung von je 30 *g* reiner Nicotinsäure in 500 cm^3 absolutem Alkohol circa sechs Stunden Salzsäuregas in kräftigem Strome eintreten liess. Sowie keine Aufnahme von Salzsäure mehr erfolgt, wird das Ganze im Vacuum abdestillirt. Es hinterbleibt nunmehr eine weisse, krystallisirte Masse, die, wie ich gleich erwähnen will, das Chlorhydrat des Nicotinsäureäthylesters darstellt. Dieselbe wird mit Benzol übergossen und hierauf mit einer Lösung von Natriumcarbonat unter fortwährendem Umschütteln solange versetzt, bis die wässerige Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction zeigt. Nach dem Verjagen des Benzols im Vacuum hinterblieb eine nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die zuerst im Vacuum überdestillirt wurde, wobei sie bei einem Drucke von 17 *mm* bei 107—108° nahezu vollständig überging. Der Äther ist eine absolut farblose, stark dispergirende Flüssigkeit, die einen brennenden Geschmack und schwachen beissenden Geruch besitzt. Nicht unerwähnt mag

[1] Ber. 1886, S. 31.

[2] Ber. 1894, S. 1784.

die Wirkung des Nicotinsäureäthers auf die Epidermis bleiben: auf die Haut gebracht, ruft derselbe zuerst starkes Brennen hervor und nach einiger Zeit entstehen leichte Exceme. Conform den Angaben Engler's ist derselbe in den meisten Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin) leicht löslich. Den Siedepunkt habe ich zu 224° (uncorr.) gefunden (bei gewöhnlichem Drucke), während Engler für denselben 218° angibt. Die Analyse ergab Werthe, die mit den gerechneten in völliger Übereinstimmung standen.

0·204 *g* Substanz gaben 0·4723 *g* Kohlensäure und 0·1112 *g* Wasser

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_9NO_2$	Gefunden
C.....	63·57	63·14
H.....	5·96	6·05

Eine nach der Zeisel'schen Methode ausgeführte Äthoxylbestimmung ergab:

0·234 *g* Substanz gaben 0·3535 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O....	29·80	29·02

Der Nicotinsäureäthylester gibt sowohl mit Säuren als auch mit Metallchloriden gut charakterisirbare Verbindungen, deren Beschreibung im Nachstehenden folgt.

Salzsäureverbindung. Wie vorhin erwähnt, hinterbleibt dieselbe nach dem Abdestilliren des Alkohols bei der Darstellung des Nicotinsäureesters. In vollkommen reinem Zustande erhält man sie jedoch durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholischen Lösung des Äthers und allmäligem Abdunsten dieser Lösung über Kalk und Schwefelsäure. Die Verbindung scheidet sich in lebhaft glänzenden, äusserst zerfliesslichen Krystallnadeln aus, die den Schmelzpunkt 118° bis

120° zeigen. Für die Chlorbestimmung wurde die Substanz im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0·235 *g* Substanz gaben 0·18025 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_4N.CO_2C_3H_5.HCl$	Gefunden
Cl	18·93	19·04

Die Lösung der Salzsäureverbindung des Esters wird beim Erwärmen mit Wasser verseift und unter Bildung von Alkohol vollständig in salzsaure Nicotinsäure umgewandelt. Dunstet man die längere Zeit mit Wasser erhitzte Lösung ab, so krystallisirt eine Substanz aus, die alle Eigenschaften des Chlorhydrates der Nicotinsäure zeigt und einen Chlorgehalt auswies, der die Identität mit dieser Verbindung ausser Frage stellte.

0·21375 *g* Substanz gaben 0·18875 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_4N.COOH.HCl$	Gefunden
Cl	22·26	21·93

Chloroplatinat des Nicotinsäureäthylesters. Wird eine wässerige Lösung der Salzsäureverbindung, welche in der Kälte hergestellt wurde, mit einer salzsäurehältigen Platinchloridlösung versetzt, so scheidet sich bereits nach kurzer Zeit die Platindoppelverbindung aus. Nach dem Umkrystallisiren derselben aus Alkohol, dem etwas Salzsäure beigegeben war, fällt das Chloroplatinat in prächtig glänzenden, gelben Krystallnadeln aus, die den Schmelzpunkt 161° C. (uncorr.) zeigen. Die Platin- und Chlorbestimmung ergab Werthe, welche mit den aus der Formel $2(C_5H_4N.CO_2C_2H_5.HCl)+PtCl_4$ gerechneten, übereinstimmen.

I. 0 2367 *g* Substanz gaben 0·065 *g* Platin.
II. 0·192 *g* Substanz gaben 0·233 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	27·31	27·45
Cl	29·94	30·12

Golddoppelverbindung. Dieselbe lässt sich auf gleiche Weise wie die Platinverbindung herstellen. Nach dem Umkrystallisiren der ersten Ausscheidung aus salzsäurehältigem Alkohol wird die Verbindung in lichtgelb gefärbten Krystallblättchen erhalten, die einen bei 117° liegenden Schmelzpunkt besitzen. Eine Goldbestimmung erwies, dass die Verbindung nach der Formel $C_5H_4N.CO_2C_2H_5.HCl + Au\,Cl_3$ zusammengesetzt ist.

0·1907 *g* Substanz gaben 0·076 *g* Gold.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au.....	40·08	39·85

Zur weiteren Charakterisirung des Nicotinsäureäthylesters habe ich die Producte, welche aus dem

Jodäthyladditionsproduct

entstehen, näher untersucht. Hantzsch[1] hat durch Einwirkung von Jodmethyl auf nicotinsaures Kali das Jodmethyladditionsproduct des Nicotinsäuremethylesters erhalten. Die analog zusammengesetzte Äthylverbindung entsteht selbstverständlich sehr leicht, wenn man ein Gemenge von Nicotinsäureäthylester und überschüssigem Jodäthyl durch längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Reactionsmasse dunkelbraunroth gefärbt und hat eine zähflüssige Consistenz. Treibt man nun durch vorsichtiges Erhitzen das überschüssige Jodäthyl ab, so resultirt eine zähe braune Masse, die in Wasser sehr leicht löslich ist und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Ich habe daher diese Jodverbindung durch an-

[1] Ber. 1886, S. 31.

dauerndes Schütteln der wässerigen Lösung mit frischgefälltem Chlorsilber (bis im Filtrat kein Jod mehr nachzuweisen war) in die entsprechende Chlorverbindung übergeführt, da zu erwarten war, dass dieselbe leichter in krystallisirtem Zustande zu erhalten sein würde. Das auf diese Weise hergestellte Chloräthyladditionsproduct ist vollkommen farblos, war aber in Folge seiner leichten Zerfliesslichkeit auch nicht krystallisirt erhältlich. Hingegen sind die Doppelverbindungen desselben mit Metallchloriden durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Chloroplatinat. Dasselbe ist in Wasser ausserordentlich schwer löslich und fällt beim Vermischen heisser Lösungen von Platinchlorid und von Chloräthyladditionsproduct sofort in hellgelb gefärbten, kleinen Blättchen aus. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle wurden aus absolutem Alkohol, der mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert war, umkrystallisirt. Beim Kochen löst sich die Verbindung und scheidet sich aus der noch heissen Lösung in prächtig schillernden, gelben Täfelchen aus, die einen Schmelzpunkt von 176° C. (uncorr.) aufweisen. Die Bestimmungen, die mit der lufttrockenen Substanz vorgenommen wurden ergaben Werthe, die mit den aus der Formel

$$2(C_8H_9NO_2ClC_2H_5)+PtCl_4$$

abgeleiteten in vollster Übereinstimmung stehen.

I. 0·21125 *g* Substanz gaben 0·05375 *g* Platin.
II. 0·212 *g* Substanz gaben 0·234 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25·32	25·44
Cl	27·76	27·41

Goldverbindung. Auf Zusatz von Goldchlorid zu der wässerigen Lösung der Chloradditionsverbindung schieden sich ölige, lichtgelb gefärbte Tröpfchen aus, die schon binnen Kurzem krystallinisch erstarren. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, welcher die Verbindung in der Wärme leicht löst,

erhält man die Substanz in lebhaft glänzenden, kleinen Blättchen, die sich unter Wasser beim Erhitzen verflüssigen und den Schmelzpunkt von 59° besitzen. Eine Goldbestimmung ergab die der Formel $C_8H_9NO_2ClC_2H_5+AuCl_3$ entsprechenden Werthe.

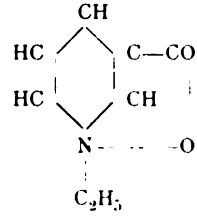
0·2112 *g* Substanz gaben 0·08 *g* Gold.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au.	37·92	37·87

Die beiden vorstehend beschriebenen Verbindungen beweisen, dass durch die Einwirkung von Jodäthyl thatsächlich die Bildung eines Additionsproductes eingetreten ist. Es findet dies eine weitere Bestätigung durch den Umstand, dass sich dasselbe leicht in eine betainartige Verbindung überführen lässt, welche ich conform der von Hantzsch gewählten Bezeichnung

Nicotinsäureäthylbetain



benennen will. Dasselbe kann sowohl aus dem Chlor-, als aus dem Jodadditionsproduct gebildet werden, wenn man die wässerige Lösung dieser Körper solange mit frischgefälltem Silberoxyd schüttelt, bis sich eine Probe des Filtrates als halogenfrei erweist. Da das Betain etwas Silber auflöst, muss die Lösung vorerst mit Schwefelwasserstoff behandelt werden. Das Filtrat liefert nach dem Abdestilliren im Vacuum beim längeren Stehen über Schwefelsäure eine farblose, krystallinische Ausscheidung, welche aus wohlausgebildeten Krystalltafeln, die zu harten Krusten verwachsen sind, besteht. Das Nicotinsäureäthylbetain ist sehr hygroskopisch und ebenso wie das von Hantzsch beschriebene Methylbetain in Wasser leicht löslich,

schwieriger hingegen in Alkohol, unlöslich in Äther und den anderen, gebräuchlichen Lösungsmitteln. Mit dem Methylbetain (Trigonellin) zeigt es auch in seinen übrigen Eigenschaften die grösste Ähnlichkeit. Beim längeren Liegen an der Luft werden die Krystalle opak und nehmen eine rosenrothe Färbung an. Der Schmelzpunkt der Verbindung, welcher krystallwasserfrei ist, liegt bei 84—86° C.

Mit Jodwasserstoff behandelt, spaltet das Betain im Zeiselschen Äthoxylapparat kein Jodäthyl ab, wie dies aus theoretischen Gründen zu erwarten war. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den der Formel $C_5H_4NCOOC_2H_5$ entsprechenden Werthen in Übereinstimmung waren.

0·2377 *g* Substanz gaben 0·5495 *g* Kohlensäure und 0·1322 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C.....	63·57	63·04
H.....	5·96	6·18

Nicotinsäureäthylbetain liefert mit Platinchlorid und Goldchlorid gut krystallisirte Doppelverbindungen.

Chloroplatinat. Dasselbe ist im Wasser ziemlich schwer löslich und fällt demzufolge aus der Lösung des Äthylbetains in verdünnter Salzsäure auf Zugabe von Platinchlorid in kurzer Zeit aus. Die Ausscheidung wird behufs weiterer Reinigung von den Mutterlaugen befreit und aus salzsäurehältigem Alkohol umkrystallisirt. Dabei wird die Verbindung in feinen hellgelben, krystallwasserfreien Nadeln erhalten, welche bei 205° C. (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den aus der Formel $2(C_5H_4NCOOC_2H_5.HCl)+PtCl_4$ gerechneten sich in besten Einklange befinden.

0·192 *g* Substanz gaben 0·0522 *g* Platin.
0·214 *g* Substanz gaben 0·2627 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	27·31	27·21
Cl	29·98	30·39

Diese Derivate des Nicotinsäureäthylesters zeigen mit den analogen Verbindungen, welche aus dem Ester der Picolinsäure von H. Meyer dargestellt worden sind, in ihren Eigenschaften, Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen die grösste Übereinstimmung. Dieselbe tritt auch in der regelmässigen Erhöhung des Schmelzpunktes hervor, wie die folgende Zusammenstellung zeigen soll.

Verbindung	Picolinsäure	Nicotinsäure
Platindoppelsalz des Esters	154°	161°
Betain	54—55°	84—86°
Platindoppelsalz des Betains	176°	205°

Nicotinsäureamid.

Der Nicotinsäureäthylester lässt sich sehr leicht und quantitativ in das Amid der Nicotinsäure überführen. Am zweckmässigsten hat sich hiezu das folgende Verfahren erwiesen. Je $5g$ des Esters werden mit $20cm^3$ einer bei $-10°$ gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung im Einschmelzrohr während circa 12 Stunden auf 150° erhitzt. Der nur schwach gelblich gefärbte Röhreninhalt erstarrt nach dem Vertreiben des Alkohols auf dem Wasserbade sofort zu einem Krystallmagma, welches nur geringe Mengen von unverändert gebliebenem Nicotinsäureäther enthält. Durch Waschen mit absolutem Äther kann die Krystallmasse, welche in demselben nahezu unlöslich ist, von den letzten Spuren des Esters befreit werden. Die ätherische Lösung wird sodann abgedampft und kann, vorausgesetzt dass sie noch nennenswerthe Mengen von Ester enthält, neuerdings mit Ammoniak eingeschlossen werden. Auf diese Art wurden nahezu theoretische Ausbeuten an Amid erzielt. Diese Darstellung hat vor jener mit wässerigem Ammoniak, wie sie Engler[1] vorge-

[1] Ber. 1894, S. 1784.

nommen hat, den Vorzug, dass eine Bildung von nicotinsaurem Ammon niemals erfolgen kann. Obzwar das direct gewonnene Product nahezu rein war, wurde dasselbe aus Benzol, in welchem es sich erst bei anhaltendem Erhitzen löst, umkrystallisirt. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten das Amid in glänzenden Krystallnadeln ab, die häufig zu kugelförmigen Aggregaten verwachsen waren. Das wiederholt aus Benzol umkrystallisirte Nicotinsäureamid zeigt den Schmelzpunkt 121° C. (uncorr.), wogegen Engler denselben mit circa 125° C. angibt. Dieser höhere Schmelzpunkt dürfte wohl durch einen Gehalt an nicotinsaurem Ammon bedingt sein. Die Analyse lieferte Zahlen, welche den aus der Formel $C_5H_4NCONH_2$ gerechneten genau entsprachen.

0·2027 *g* gaben 0·935 *g* Wasser und 0·4372 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C.....	59·00	58·82
H.....	4·92	5·12

Ich habe das Amid der Nicotinsäure zu dem Zwecke hergestellt, um dasselbe in das

β-Amidopyridin

mit Hilfe von unterbromigsaurem Kali zu verwandeln, welche Reaction bei dem Picolinsäureamid von H. Meyer und seither auch von Phillips[1] bei dem Amid der Chinolinsäure mit so günstigem Erfolge durchgeführt wurde. Die Umwandlung von Nicotinsäureamid in β-Amidopyridin ist jedoch eine Operation, die nur unter ganz bestimmten Verhältnissen vor sich geht und es war nothwendig, zahlreiche Versuche vorzunehmen, um das Resultat in quantitativer Hinsicht befriedigend zu gestalten. Hält man die Mengenverhältnisse und Versuchsbedingungen ein, wie sie H. Meyer conform den Angaben Hoffmann's in Anwendung gebracht hat, so erhält man so gut wie nichts von der erwarteten Verbindung. Hingegen gelang es bei Einhaltung

[1] Ber. 1894, S. 839.

der folgenden Bedingungen das β-Amidopyridin in einer Ausbeute von 60% zu gewinnen. Je 5 *g* Nicotinsäureamid werden mit 750 cm^3 einer alkalischen Lösung von Kaliumhypobromit (8·5 *g* Brom und 55 *g* 80% KOH in einem Liter Wasser) allmälig unter andauerndem Schütteln übergossen. Dabei löst sich das Amid auf, die Flüssigkeit färbt sich hellgelb. Eine Probe zeigt jedoch nach dem Ansäuern noch starke Bromreaction. Erwärmt man nun die Lösung während 10—15 Minuten auf dem Wasserbade auf circa 70°, so ist nach dieser Zeit alles Brom verbraucht. Nunmehr wird die Flüssigkeit schwach angesäuert und sodann im Vacuum auf circa 350 cm^3 eingeengt. Dabei scheidet sich ein schwerlösliches Product (*A*) in geringer Quantität ab, welches durch Filtriren von dem flüssig gebliebenen Antheil getrennt wird. Das Filtrat (*B*) wird nach dem Erkalten mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und hierauf mit Äther wiederholt geschüttelt. Derselbe hinterlässt nach dem Abdestilliren einen schwach gelblichen Syrup, der im Vacuum über Schwefelsäure nach kurzer Zeit zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wird durch Abpressen von den Mutterlaugen befreit, in Benzol gelöst, entfärbt und nach dem theilweisen Abdunsten des Lösungsmittels mit trockenem Ligroin ausgefällt. Nach öfters wiederholtem Umkrystallisiren erhält man dann das β-Amidopyridin in kleinen, vollkommen farblosen, schwachglänzenden Krystallblättchen, die in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich und ziemlich hygroskopisch sind. Der Schmelzpunkt eines wiederholt umkrystallisirten Präparates liegt bei 64° C. (uncorr.) Das β-Amidopyridin ist auch unzersetzt flüchtig; sein Siedepunkt liegt bei normalem Barometerstande zwischen 250 bis 252°. Dabei geht dasselbe vollkommen farblos über und erstarrt strahlig-krystallinisch im Retortenhalse. Die Analysen, welche mit der im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz vorgenommen wurden, erwiesen die Identität derselben mit Amidopyridin.

I. 0·1894 *g* Substanz gaben 0·4379 *g* Kohlensäure und 0·1079 *g* Wasser.

II. 0·1412 *g* Substanz gaben bei 19° und 737·4 38 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C.....	63·83	63·06
H.....	6·38	6·33
N.....	29·80	29·97

Zur Charakterisirung des β-Amidopyridins habe ich die folgenden Verbindungen dargestellt:

Salzsäureverbindung. β-Amidopyridin löst sich in mässig concentrirter Salzsäure unter Wärmeentwicklung auf. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Abdunsten im Vacuum krystallwasserfreie, glasglänzende, durchsichtige Tafeln aus, die äusserst hygroskopisch sind. Die Verbindung schmilzt bei 175° C (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung. Die Analysen führen zu der Formel $C_5H_6N_2+2HCl$ und erweist sich demnach das β-Amidopyridin als eine zweisäurige Base.

I. 0·3155 *g* Substanz gaben 0·139 *g* Wasser und 0·4082 *g* Kohlensäure.
II. 0·1977 *g* Substanz gaben 0·3372 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C.....	35·93	35·29
H.....	4·79	4·89
Cl	42·51	42·76

Chloroplatinat. Dasselbe bildet kleine, gelbrothe Krystalle, die dem monoklinen System angehören dürften und welche durch Umkrystallisiren des beim Vermengen von Platinchlorid mit der wässerigen Lösung des Chlorhydrats ausfallenden Niederschlages erhalten werden. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung bei 225° C. unter Aufschäumen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $2(C_5H_6N_2+HCl)+PtCl_4$ hinweisen. Eine analoge Zusammensetzung besitzen auch die Platindoppelverbindungen des α-Amidopyridins und des γ-Amidochinolins.[1]

[1] L. c.

0·1855 *g* Substanz gaben 0·0595 *g* Platin und 0·2643 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	32·50	32·08
Cl	35·68	35·40

Goldverbindung. Dieselbe bildet ein Haufwerk von feinen, braunrothen, matten Krystallnadeln, welche aus Salzsäure umkrystallisirt, öfters in glänzenden, intensiv dunkelroth gefärbten Spiessen sich abschieden. Der Zersetzungspunkt dieser Verbindung wurde mit 218° (uncorr.) bestimmt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Werthe, welche mit den der Formel $C_5H_6N_2+HCl+AuCl_3$ entnommenen im Einklange stehen.

0·2847 *g* Substanz gaben 0·1295 *g* Gold und 0·3727 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	45·35	45·48
Cl	32·74	32·76

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, zeigt das β-Amidopyridin ein der α-Verbindung analoges Verhalten. Die folgende Zusammenstellung hat den Zweck, die Differenzen zwischen beiden besonders hervorzuheben.

	α-Amidopyridin	β-Amidopyridin
Schmelzpunkt	56°	64°
Siedepunkt	204°	250–252°
Löslichkeitsverhältnisse..	leicht lösl. in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unl. in Ligroin	leicht lösl. in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unl. in Ligroin

	α-Amidopyridin	β-Amidopyridin
$C_5H_6N_2+2HCl$		175°
$2(C_5H_6N_2+HCl)+PtCl_4$	227—228° (231°)[1]	225°
$C_5H_6N_2+HCl+AuCl_3$		218°

Um den Beweis zu erbringen, dass die Amidogruppe wirklich an der Stelle der Carboxylgruppe der Nicotinsäure sich befindet, habe ich einen Versuch unternommen, das β-Amidopyridin in das zugehörige Oxypyridin überzuführen. Diese Umsetzung gelang in quantitativer Weise, als ich der Lösung des β-Amidopyridins in Schwefelsäure (1 : 3) die berechnete Menge von Kaliumnitrit zusetzte. Dabei scheint offenbar ein Diazoproduct gebildet zu werden, da die anfangs dunkelgelbe Lösung sich allmälig entfärbte. Stickstoffentwicklung tritt in der Kälte nicht ein. Beim Erwärmen hingegen auf circa 100° findet stürmische Reaction statt und sobald aller Stickstoff entwichen ist, wird die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Äther extrahirt. Nach dem Abdestilliren hinterbleibt ein weisser, krystallinischer Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser β-Oxypyridin in vollkommener Reinheit lieferte. Die Identität habe ich durch Bestimmung des Schmelzpunktes zu 126·5° C. und die charakteristische Eisenreaction erwiesen.

Das β-Amidopyridin unterscheidet sich durch das Verhalten gegen salpetrige Säure wesentlich vom α-Amidopyridin, das ohne eine Diazoverbindung zu bilden, direct in α-Substitutionsproducte des Pyridins übergeht.[1]

Untersuchung von *A*.

Die Ausscheidung *A* stellt eine bräunliche, flockige Krystallmasse dar, welche in Wasser vertheilt und mit Kalilauge

[1] Ber. Marckwald 1894, S. 1314.

versetzt, mit Äther wiederholt ausgeschüttelt wird. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, die beim Stehen allmälig erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und Entfärben aus Benzol erhält man die Verbindung in farblosen Krystallblättchen, die den Schmelzpunkt 100° anzeigen. Die geringe Substanzmenge, welche mir noch zur Verfügung stand, ermöglichte nur das festzustellen, dass dieser Körper bromhältig ist und nach den Analysen (C 32·49%, H 2·81%), die allerdings den gewünschten Grad von Genauigkeit nicht erreichen, dürfte dieselbe als Monobrom-β-Amidopyridin anzusprechen sein.

Wie früher bemerkt, gelingt die Darstellung des β-Amidopyridins nur bei Gegenwart eines grossen Kaliüberschusses. Verwendet man geringere Quantitäten oder gar nur die theoretischen Mengen von Kaliumhydroxyd, dann sinkt die Ausbeute an Amidoproduct, und es tritt dafür die Bildung einer Substanz ein, deren Eigenthümlichkeiten ich schliesslich noch beschreiben will.

Bei Anwendung der theoretischen Mengen musste ich um den Verbrauch des Broms zu erzielen circa 12 Stunden erhitzen. Danach konnte der Flüssigkeit, die eine dunkelweingelbe Färbung angenommen hatte, durch Äther eine Substanz entzogen werden, die nach dem Abdunsten desselben im Vacuum schön krystallinisch erstarrte. Diese Verbindung ist aus der alkalischen Flüssigkeit nur schwierig zu extrahiren und wurde es daher nothwendig, das Ausschütteln durch lange Zeit mit grossen Quantitäten Äther fortzusetzen. Die Reinigung der Substanz kann man durch Umkrystallisiren aus Benzol bewerkstelligen. In siedendem Benzol löst sich dieselbe allmälig auf und nach dem Entfärben der schwach gelblichen Flüssigkeit mit Thierkohle scheidet sich schon beim Erkalten oder beim Abdunsten der Lösung eine in prächtig glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung ab, die in Wasser, Alkohol und siedendem Äther löslich ist. Diese Substanz besitzt einen schwachen, entfernt an Jodoform erinnernden Geruch, schmilzt zwischen 129—131° (uncorr.) und ist nicht unzersetzt flüchtig. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0·1885 *g* Substanz gaben 0·09 *g* Wasser und 0·4055 *g* Kohlensäure.

II. 0·2202 *g* Substanz gaben 0·0955 *g* Wasser und 0·4724 *g* Kohlensäure.

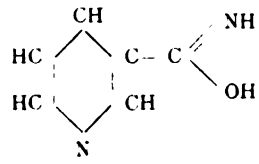
III. 0·126 *g* Substanz gaben bei 16·5° und 731·4 *b* 27 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_4NCONH_2$	Gefunden		
		I	II	III
C.....	59·00	58·66	58·51	—
H.....	4·92	5·30	4·81	—
N.....	22·95	—	—	23 97

Diese Werthe sind in voller Übereinstimmung mit jenen, welche das Nicotinsäureamid geliefert hat und es wäre demnach zu vermuthen, dass die Substanz unverändertes Nicotinsäureamid darstellt. Dies ist jedoch bestimmt nicht der Fall; denn die beiden Körper sind durch ihren Schmelzpunkt, ihre Löslichkeit und ihre Krystallisationsverhältnisse sehr scharf von einander unterschieden. Ich habe gewogene Quantitäten von Nicotinsäureamid und der in Rede stehende Verbindung aus gleichen Mengen Benzol und Äther umkrystallisirt und hiebei gefunden, dass unter allen Umständen das Nicotinsäureamid ungleich schwieriger löslich ist und auch niemals in den schönen, glänzenden Krystallblättchen erhalten werden kann, welche für die andere Verbindung so charakteristisch sind. Das Nicotinsäureamid wurde aus den verschiedenen Lösungsmitteln stets in glanzlosen, kreidigen Krystalldrusen erhalten. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Substanzen ist das differente Verhalten gegen Kaliumhydrooxyd. Während das Nicotinsäureamid rasch und leicht vollkommen verseift wird, wird die andere Verbindung nur schwierig angegriffen und zu Nicotinsäure umgewandelt. Eine Erklärung für die Verschiedenheit der beiden gleich zusammengesetzten Körper, bei welchen wohl kaum an eine Stereoisomerie gedacht werden kann, wäre verfrüht. Mög-

licherweise wurde durch die Einwirkung des Kaliumhypobromit eine Umlagerung in der Weise herbeigeführt, dass das Nicotinsäureamid in die structurisomere Verbindung



umgewandelt wurde. Diese Ansicht, die ich mit allem Vorbehalt mittheile, müsste durch weitere Versuche, die ich wegen zu geringer Menge an Substanz vorläufig nicht unternehmen konnte, erhärtet werden.

Schliesslich komme ich einer angenehmen Pflicht nach, indem ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Weidel, für seine in liebenswürdigster Weise bei Ausführung dieser Arbeit geleistete Unterstützung meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Über Cinchonin und Cinchotenin

von

Zd. H. Skraup,

c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Die allererste Spaltung des Cinchonins, die wir Caventou und Willm[1] verdanken, lieferte das Cinchotenin, das schwach saure Eigenschaften hat, die dem Cinchonin bekanntlich abgehen. Späterhin habe ich[2] gezeigt, dass diese Bildung des Cinchotenins durch Oxydation des Cinchonins vermittelst Kaliumpermanganat nach der Formelgleichung

$$\underset{\text{Cinchonin}}{C_{19}H_{22}N_2O} + O_3 = \underset{\text{Cinchotenin}}{C_{18}H_{20}N_2O_3} + \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2}$$

also unter Abspaltung von Ameisensäure verläuft.

Diese Reaction zeigt, dass im Cinchonin ein Kohlenstoffatom in besonders exponirter Stellung steht und sie gewinnt dadurch noch an Interesse, weil sie in ganz analoger Weise auch beim Cinchonidin,[3] Chinin[4] und Chinidin verläuft,[5] welche ebenso Ameisensäure glatt abspalten, wenn sie mit Chamäleon oxydirt werden und in Verbindungen von schwach saurer Natur übergehen, wie das Cinchotenin, Chitenin u. s. f.

Die Erklärung dieser Reaction ist bis heute nicht bekannt.

---

[1] Liebig's Annalen, Suppl. 7, 249.

[2] Liebig's Annalen, 197, 181, 376.

[3] Liebig's Annalen, 197, 226.

[4] Liebig's Annalen, 199, 344.

[5] B. 15, 1656.

Im Zusammenhange mit Untersuchungen, die aus dem hiesigen Institute früher schon von v. Bucher,[1] das Chitenin, von Ratz,[2] das Cinchotenin betreffend, veröffentlicht worden sind, und Beobachtungen, die Fortner und Pum gleichzeitig mit den hier folgenden mittheilen, ist es mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit möglich, diese Erklärung zu geben und die Beziehungen zwischen Cinchonin und Cinchotenin festzustellen.

Dasselbe gilt selbstverständlich dann auch für die anderen drei obengenannten Chinaalkaloide und den aus ihnen entstehenden »Teninen«.

Es dürfte nicht überflüssig sein, zusammenzufassen, wie weit die Constitution des Cinchotenins festgestellt ist.

Es ist ebenso zweifach tertiär, wie das Cinchonin, wie durch die schon früher citirten Versuche von Ratz entschieden worden ist. Daraus geht hervor, dass bei seiner Entstehung kein an Stickstoff gebundener Atomencomplex losgelöst worden ist.

Das Cinchotenin gibt mit Chromsäure oxydirt Cinchoninsäure, und dies beweist, dass es durch Veränderungen entsteht, welche mit der sogenannten zweiten Hälfte des Cinchonins vorgegangen sind, deren Kenntniss leider noch so viel zu wünschen übrig lässt.

Da, wie schon früher beim Chitenin, jetzt auch beim Cinchotenin gezeigt wurde (siehe den 2. Abschnitt), dass bei energischer Oxydation mit Chromsäure dieselbe Cincholoiponsäure entsteht, wie direct aus Cinchonin, Chinin etc., ist festgestellt, dass das Cinchotenin eine Zwischenform der Oxydation darstellt, und desshalb schon war es zu erwägen, ob es nicht ebenso eine Carbonsäure ist, wie die Cincholoiponsäure.

Damit stand in gutem Einklange, dass Ratz festgestellt hatte, Cinchotenin lasse sich mit Salzsäure und Alkohol sehr leicht esterificiren (dasselbe hat v. Bucher beim Chitenin beobachtet); damit stand aber wieder im Widerspruche, was Ratz, v. Bucher und auch ich beim Acetyliren und Benzoyliren von Cinchotenin und Chitenin beobachtet hatten. Die durch Eintritt

[1] Monatshefte, 15.

[2] Monatshefte, 16, Decemberheft.

eines Acyles entstehenden Verbindungen sind nämlich in Kalilauge in der Kälte gar nicht, sondern erst beim Kochen unter gleichzeitiger Verseifung löslich. Das schien wieder anzudeuten, dass das Cinchotenin zu den phenolartigen Körpern gehöre, die sich mitunter ja auch ebenso wie Carbonsäuren mit Alkohol und Salzsäure esterificiren lassen. Dadurch ist die Frage nach der Stellung der Sauerstoffatome im Cinchotenin nur verworrener geworden.

Die erste Aufklärung brachten die Versuche von v. Konek und mir, die festgestellt haben, dass das Cinchonin und ebenso die bekannteren Chinaalkaloide wirklich zweifach tertiäre Basen sind. Die von Schützenberger und Hesse ermittelten Thatsachen, dass das Cinchonin z. B. sich acyliren lasse, sind also für das Vorhandensein eines Hydroxyls von Ausschlag, was selbstverständlich ohne Belang wäre, so lange die Möglichkeit besteht, das Cinchonin sei tertiärsecundär. Da unter seinen Oxydationsproducten secundäre Basen, wie die Cincholoiponsäure, aufgefunden worden sind, war diese Möglichkeit doch nicht so gering gewesen.

Es galt nun zunächst festzustellen, ob die Hydroxylgruppe des Cinchonins im Cinchotenin noch erhalten ist oder nicht, und ob sie eventuell an den sauren Eigenschaften des Cinchotenins betheiligt sei.

Durch Überführung des Cinchonins in ein Benzoylcinchonin und Oxydation dieses zu einem Benzoylcinchotenin, das verseift in Cinchotenin und Benzolsäure zerfällt, ist festgestellt, dass die Hydroxylgruppe des Cinchonins im Cinchotenin erhalten ist und zu dessen sauren Eigenschaften nicht beiträgt.

Es ist ferner sicher gemacht worden, dass im Cinchotenin zwei Wasserstoffatome durch Radicale ersetzbar sind, denn der Cinchoteninäthylester lässt sich ohne Austritt des Äthyls acetyliren und benzoyliren.

Nachdem weiter Herr Fortner gefunden hat, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Cinchotenin ein Chlorid entsteht, das die wesentlichen Eigenschaften eines Säurechlorides hat — mit Wasser wird Cinchotenin, mit Alkohol sein Ester gebildet — ist es gerechtfertigt, im Cinchotenin eine

Carboxylgruppe anzunehmen und da nach dem früher Besprochenen im Cinchotenin das Cinchoninhydroxyl noch vorhanden ist, es als Oxysäure anzusprechen.

Da das Cinchonin überhaupt bloss ein Sauerstoffatom besitzt, und dieses als Hydroxyl, welches in das Cinchotenin mit übergeht, kann das Carboxyl in keiner anderen Art, als durch Oxydation eines Restes entstanden sein, der bloss Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

Über diesen Rest geben nun folgende Thatsachen Aufschluss.

Cinchonin hat die Fähigkeit, Halogenwasserstoff zu addiren, Cinchotenin (ebenso Chitenin), wie Ratz und v. Bucher gezeigt haben, aber nicht mehr. Bei Bildung des Carboxyls ist daher eine Gruppe zerstört worden, welche als ungesättigte reagirte. Da bei der Zerstörung nur ein Carboxyl gebildet und ein Kohlenstoffatom in Form von Ameisensäure losgelöst wird, ferner das Cinchotenin in Cincholoiponsäure übergehen kann, welche als ringförmig geschlossen angesehen werden muss, ist diese Gruppe als Seitenkette aufzufassen, und in Berücksichtigung all dessen kommt man dazu, im Cinchonin eine Vinylgruppe anzunehmen, welche bei der Oxydation an der doppelten Bindung unter Abspaltung von Ameisensäure zerfällt, bei Additionsprocessen Halogenwasserstoff aufnimmt u. s. f.

Cinchonin

$$C_{17}H_{18}N_2\begin{matrix}C_2H_3\\OH\end{matrix}$$

Cinchotenin

$$C_{17}H_{18}N_2.\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}$$

Ich werde im zweiten Theile dieser Arbeit ausführen, dass man auch durch Betrachtung der Beziehungen, die zwischen dem Merocinchen, das Königs dargestellt hat, und der Cincholoiponsäure bestehen, zu dem Schlusse kommt, das Merocinchen und demzufolge auch das Cinchonin enthalte eine Vinylgruppe.

Der Schluss, der hier für das Cinchonin, beziehungsweise das Cinchotenin gezogen worden ist, kann auf Grund des bekannten experimentellen Materiales auch für das Chitenin und Chinin, und ebenso auch für das Cinchonidin und Chinidin gezogen werden.

Man kann weiter auch die Beziehungen zwischen den häufigeren Chinaalkaloiden und ihren um 2 H-Atomen reicheren Begleitern, wie das Cinchotin, Hydrochinin etc., discutiren. Letztere vermögen nach Untersuchungen, die Pum ausgeführt hat, Jodwasserstoffsäure nicht zu addiren, besitzen also ungesättigte Gruppen nicht. Man wird sie demnach als äthylirte Derivate jener Basen anzusprechen haben, von welchen sich die gewöhnlichen Chinaalkaloide durch Eintritt von Vinyl am selben Orte ableiten, mit welcher Ansicht die neuesten Untersuchungen von Königs über das Cinchonin und Cinchotin (siehe später) in schönster Übereinstimmung stehen.

Benzoylcinchonin.

Feingepulvertes Cinchonin reagirt mit Benzoylchlorid schon in der Kälte, sehr rasch in gelinder Wärme unter Abscheidung der Salzsäureverbindung vom Benzoylcinchonin. Diese ist aber von der dicken Mutterlauge äusserst schwer zu trennen. Die Operation ist wesentlich leichter und die Ausbeute quantitativ, wenn man Benzol als Verdünnungsmittel zufügt. 3 Theile feingepulvertes Cinchonin (durch Fällung dargestellt) werden mit 6 Theilen Benzol (trocken) übergossen, 5 Theile Benzoylchlorid zugesetzt und dann das mit einer Capillare verschlossene Gefäss kräftig geschüttelt. Unter starker Erwärmung geht das Cinchonin in Lösung; man erwärmt am Dampfbade und nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung eines Krystallpulvers, die nach kurzer Zeit beendigt ist. Zweckmässig lässt man dann noch einige Stunden in der Kälte stehen, wodurch die Krystallisation dichter wird. Man saugt ab, wäscht mit trockenem Äther, bis der Geruch nach Benzoylchlorid, der hartnäckig haftet, fast verschwunden ist. Zur Reinigung wurde in wenig warmem Alkohol gelöst, Äther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt, von der rasch abfiltrirt wurde, und dann das vierfache Volumen Äther zugefügt. Nach einigen Stunden ist das Salz in feinen Nädelchen fast vollständig ausgefallen.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0·3262 *g* Trockensubstanz gaben 0·1145 *g* AgCl.

0·1968 *g* Trockensubstanz gaben 0·5180 *g* CO_2 und 0·1091 *g* H_2O.

	Berechnet für $(C_{19}H_{21}N_2O.C_7H_5O)HCl$	Gefunden
C	71·81	71·13
H	6·21	6·10
Cl	8·39	8·92

Der zu hohe Chlor- und zu niedrige Kohlenstoffgehalt rührt zweifellos von beigemengtem »sauren« Salz her. Letzteres kann durch Umkrystallisiren aus Wasser entfernt werden. Das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Salz löst sich in heissem sehr leicht auf und fällt als Krystallbrei, bestehend aus langen, weichen Nadeln, wieder aus, die unter Braunfärbung bei 206° bis 207° schmelzen.

0·2744 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·0825 *g* AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	8·39	8·36

0·2744 *g* lufttrockene Substanz verloren 0·0251 *g* bei 110°.

	Berechnet	Gefunden
$2^1/_2\,H_2O$	9·41	9·14

Die Platin- und Golddoppelsalze fallen aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrates als amorphe Niederschläge, die in Salzsäure sehr schwer löslich sind. Das letztere ist lichtgelb, das erste orangegelb und wasserfrei.

0·2702 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·0642 *g* Pt.

	Berechnet für $(C_{19}H_{21}N_2O.C_7H_5O)H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	23·97	23·76

Auf Zusatz von Soda fallen amorphe Flocken der freien Base aus, die bald dichtkörnig werden. Lufttrocken schmilzt sie unter vorangehendem Sintern unscharf um 75°, sie ist in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich und krystallisirt sehr schwierig. Beim Kochen mit Säuren wird sie schwierig, leicht von alkoholischem Kali verseift.

0·1210 *g* bei 95° getrocknet gaben 0·3450 *g* CO_2 und 0·0758 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O.(C_7H_5O)$	Gefunden
C	76·95	77·82
H	6·99	7·02

Wird bei Darstellung des Benzoylcinchoninchlorhydrates nicht ganz trockenes Material verwendet, so entsteht statt dem beschriebenen, in Alkohol ziemlich leicht, dagegen in Wasser sehr schwer löslichen Salze, ein anderes von ganz gleichem Ansehen, das aber in kaltem Wasser sehr leicht und in Alkohol selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich ist.

Aus Alkohol umkrystallisirt, wurde es in kurzen Nädelchen erhalten, die nach der Analyse das wasserfreie, sogenannte saure salzsaure Salz sind.

0·2888 *g* gaben 0·1740 *g* AgCl.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O.C_7H_5O.2(HCl)$	Gefunden
Cl..	15·45	14·91

Schon beim Erhitzen auf 120° verliert es Salzsäure, das Gewicht wurde aber auch nach langem Trocknen bis auf 140° nicht constant. Gewichtsabnahme und Chlorbestimmung zeigten, dass nicht ganz 1 Molekül ClH abgespalten wurde.

Wird die verdünnt alkoholische Lösung der freien Base mit der $^1/_2$, beziehungsweise 1 Molekül entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure vermischt und über Schwefelsäure verdunstet, so trocknet das neutrale Salz amorph ein und krystallisirt auch aus keinem anderen Lösungsmittel. Das Saure scheidet aber allmälig concentrisch gruppirte Prismen ab, die in Wasser und Weingeist äusserst leicht löslich sind und desshalb durch Aufstreichen auf poröses Porzellan von der Mutterlauge getrennt wurden. Sie scheinen zu verwittern.

0·2316 *g* lufttrockene Substanz gaben bei 125° getrocknet 0·0105 *g* H_2O und lieferten 0·1106 *g* $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{26}H_{26}N_2O_2)H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	19·77	21·14

Berechnet für $1^1/_2$ Mol. H_2O	Gefunden
5·16	4·53

Das Salz dürfte etwas Tetrasulfat enthalten haben.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Salzes beim Erhitzen.

Während Cinchonindisulfat ($C_{19}H_{21}N_2O.H_2SO_4$) schon bei längerem Trocknen auf 120° vollständig schmilzt, innerhalb weniger Minuten bei 130—140°, verändert sich das Sulfat des Benzoylcinchonins bei langem Erhitzen auf 125° gar nicht und selbst bei 140° tritt nur schwaches Sintern ein. Die Vermuthung, dass beim Benzoylcinchonin eine Umwandlung in das Benzoylcinchonicin nicht eintrete, hat der Versuch bestätigt.

Je 1 *g* der Disulfate von Cinchonin und Benzoylcinchonin wurden 1 Stunde auf 140° erhitzt. Das des Cinchonins war schon nach 8 Minuten vollständig geschmolzen, das des Benzoylcinchonicins nach 1 Stunde im Wesentlichen unverändert, nur am Rande schwach gesintert. Beide Sulfate wurden in Wasser gelöst, mit Äther überschichtet, mit Soda gemischt und geschüttelt, wobei die Fällungen vollständig in Äther übergingen, endlich die ätherischen Auszüge verdunstet. Der des Cinchoninsalzes hinterliess eine nicht krystallisirende, in Alkohol sehr leicht lösliche Base, jedenfalls Cinchonicin. Der des Benzoylcinchonins gab einen Rückstand von denselben Eigenschaften, der aber der Hauptmenge nach unveränderte Base ist, denn beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge schieden sich rasch Krystalle ab, die bei Zusatz von Wasser sich noch vermehrten und deren Menge 65% der Theorie betrug. Sie waren in Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löslich, krystallisirten dann in kleinen Prismen und schmolzen bei 253—254°.

Nachdem also das Cinchonin sehr leicht in Cinchonicin übergeht, das Benzoylcinchonin unter denselben Umständen im Wesentlichen unverändert bleibt, ist sichergestellt, dass letzteres einer analogen Umwandlung unfähig ist, oder ihr doch grossen Widerstand entgegensetzt.

In Folge dessen ist der Schluss berechtigt, dass bei der bis heute vollständig unerklärten Umlagerung von Cinchonin

und Cinchonidin in Cinchonicin etc. etc. die Hydroxylgruppe fungirt. Ob eine Wanderung derselben eintritt, oder ob sie eine andere Veränderung erfährt, kann bei den dürftigen Kenntnissen über das Cinchonicin und seine Verwandten natürlich nicht entschieden werden. Es sollen hierüber Versuche ausgeführt werden.

Oxydation des Benzoylcinchonins.

Um festzustellen, ob die im Cinchonin vorhandene Hydroxylgruppe bei der Verwandlung des Alkaloides in Cinchotenin unverändert bleibt oder nicht, wurde das Benzoylcinchonin mit Kaliumpermanganat oxydirt.

Am besten verfährt man folgendermassen:

9 *g* des neutralen Chlorhydrates werden mit 10 cm^3 10% Schwefelsäure in 60 cm^3 Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eis, so dass 10° nicht überschritten wird, langsam mit einer 4% Chamäleonlösung vermischt. Die Entfärbung ist sehr rasch bis etwa 220 cm^3 zugeflossen sind, dann sehr träge. Dieser Verbrauch an Permanganat ist jener, der sich für die Oxydation zu Cinchotenin berechnet. Die so gut wie neutral reagirende Lösung wird filtrirt, der Braunstein mit 50% Weingeist ausgekocht und die weingeistigen Filtrate in sehr flachen Schalen auf etwa 1 Drittel eingedampft. Schon während der Concentration scheidet sich ein Öl ab, das beim Erkalten sich noch vermehrt und nach einigem Stehen in der Kälte erstarrt.

Es ist in Äther nicht, in absolutem Alkohol und Wasser auch in der Hitze sehr schwer löslich, leicht löslich in heissem, wässerigen Weingeist. Verdünnte Säuren und Ätzalkalien lösen sehr leicht, die alkalische Lösung scheidet mit Säuren neutralisirt, das Harz unverändert wieder ab. Soda löst merklich und desshalb fällt Kohlensäure die alkalische Lösung nur unvollständig oder gar nicht. Die verdünnt alkoholische Lösung gibt mit Silbernitrat einen weissen, mit Kupferacetat einen grünlichen Niederschlag, das Gesammtverhalten ähnelt demnach vollkommen jenem des Cinchotenins.

Es ist nicht gelungen, die so erhaltene Substanz krystallisirt zu erhalten, dass sie aber das Benzoylcinchotenin ist,

geht aus der Analyse ihres salzsauren Salzes und aus ihren Spaltungsproducten hervor.

Das salzsaure Benzoylcinchotenin fällt aus der Lösung in alkoholischer Salzsäure durch Äther in krystallinischen Flocken, die filtrirt, mit Äther gewaschen, im Vacuum und dann bei 110° getrocknet wurden.

0·2905 *g* gaben 0·1631 *g* AgCl.
0·1982 *g* gaben 0·4524 *g* CO_2 und 0·0998 H_2O.

	Berechnet für $(HCl)_2C_{18}H_{19}N_2O_3.C_7H_5O$	Gefunden
C	61·33	61·82
H	5·35	5·46
Cl	14·49	13·87

Gleichgrosse Mengen der rohen Substanz wurden derart verarbeitet, dass die eine in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gelöst, die andere mit alkoholischem Ätzkali gekocht wurde. Die erste gab an Äther nur höchst geringe Mengen von Benzoësäure ab, so dass die Möglichkeit, es läge im Wesentlichen ein benzoësaures Salz vor, ausgeschlossen war.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali schied sich bald ein festes Harz ab, das nach Zusatz von etwas Wasser in Lösung ging. Nach dem Übersäuern mit Schwefelsäure zog Äther sehr reichliche Mengen von Benzoësäure aus, die alle charakteristischen Eigenschaften gab, deren Schmelzpunkt aber auch nach dem Sublimiren bei 124°, also höher als gewöhnlich angegeben ist, lag.

Die mit Äther erschöpfte saure Lösung wurde neutralisirt, bis zum Beginne der Krystallisation eingedampft, mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, nach dem Erkalten filtrirt und eingedampft. Es schieden sich reichliche Mengen von Cinchotenin ab, das mit Alkohol und Salzsäure esterificirt wurde. Das so gewonnene Cinchotenin, das salzsaure Salz des Äthylesters und der freie Äthylester stimmten in Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften vollständig.

Nach diesem seinen qualitativen Verhalten kann die Substanz nichts anderes, als ein benzoylirtes Cinchotenin sein und

dadurch ist festgestellt, dass die im Cinchonin vorhandene Hydroxylgruppe unverändert bleibt, wenn die Oxydation zu Cinchotenin erfolgt.

Die ziemliche Beständigkeit des Benzoylcinchonins, beziehungsweise Benzoylcinchotenins veranlasste Versuche, dasselbe durch energischere Oxydation weiter zu spalten. Sie haben klare Resultate bisher nicht geliefert. Nur Eines sei erwähnt.

Bei einer Oxydation des Benzoylcinchonins wurde die $2^1/_2$ fache Menge Permanganat verwendet, als früher beschrieben. Das Filtrat vom Braunstein gab, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, einen geringen, flockigen Niederschlag und dessen Filtrat nach fast völligem Eindunsten eine krystallinische Abscheidung, die aus verdünntem Weingeist krystallisirt, farblose, kleine Prismen gab, die constant bei 175—178° schmelzen.

0·1543 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·4071 *g* CO_2 und 0·0826 *g* H_2O.
0·1532 *g* bei 110° getrocknet gaben 9·3 cm^3 N bei 15°5 und 715 *mm*.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}N_2O.C_7H_5O$	Gefunden
C	72·05	71·97
H	5·80	5·99
N	6·73	6·68

Die lufttrockene Substanz ist krystallwasserhältig und wird schon nach wenig Stunden über Schwefelsäure vollständig wasserfrei.

0·1743 *g* verloren bei 110° getrocknet 0·0187.
0·1716 *g* verloren bei 110° getrocknet 0·0184.

Berechnet für 3 Mol. H_2O	Gefunden	
11·48	10·66	10·72

Die Verbindung löst sich in Kalilauge sehr leicht, mit concentrirter Salzsäure 2 Stunden auf 140° erhitzt, spaltet sie Benzoësäure ab und das Filtrat nach dem Ausschütteln mit Äther eingedunstet, gibt einen Rückstand, der mit Soda ver-

mischt, einen krystallinischen Niederschlag gibt, der nicht in überschüssiger Soda, aber leicht in Ätzkali löslich ist. Nachdem also als Spaltungsproducte Benzoësäure und Cinchotenin auftreten, ist die Verbindung reines Benzoylcinchotenin, welches durch die energische Oxydation von Verunreinigungen befreit wurde, welche die Krystallisation sonst hindern. Es sei bemerkt, dass Krystallisationsanregungen, die mit der krystallisirten Substanz bei der rohen versucht wurden, ohne Erfolg blieben.

Wie in der Einleitung schon erwähnt ist, hat das Cinchotenin und ebenso auch das Chitenin mit Benzoyl- und Acetylchlorid behandelt, nur ein Wasserstoff gegen das Acyl ausgetauscht und ist dabei in Verbindungen übergegangen, die alkaliunlöslich waren.

Hieraus hätte man, wie schon erwähnt, folgern müssen, dass im Cinchotenin bloss eine einzige Hydroxylgruppe von phenolartigen Eigenschaften vorhanden sei und die beiden anderen Sauerstoffatome in irgend einer unbekannten Form, die weder einem Hydroxyl noch einem Carboxyl entspricht.

Um über diesen Punkt Aufklärung zu erhalten, wurde versucht, den von Ratz erhaltenen Äthylester des Cinchotenins zu acyliren. War die eben berührte Vermuthung richtig, hätte er unverändert bleiben müssen. Es hat sich aber gezeigt, dass er ohne Verlust des Äthyls je ein Benzoyl oder Acetyl zu binden vermag.

Benzoylcinchoteninäthylester.

Der hiezu erforderliche Äthylester wurde, um die von Ratz bei energischer Einwirkung der Salzsäure beobachteten chlorhältigen Verunreinigungen zu vermeiden, derart dargestellt, dass lufttrockenes Cinchotenin in der 10-fachen Menge absoluten Alkohol aufgeschlemmt und ohne Kühlung unter kräftigem Schütteln ein rascher Salzsäurestrom eingeleitet wurde. Zuerst erfolgt Lösung, dann Abscheidung grosser Krystalle, die sich später in ein sandiges Krystallpulver umsetzten. Erst als der Alkohol zu sieden begann, wurde von aussen gekühlt und etwa 10 Minuten wieder eingeleitet. Nach vollständigem Absetzen wird filtrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen und so 110%

vom Ausgangsmateriale erhalten. Die alkoholische Mutterlauge abdestillirt, bis in der Hitze Krystallisation beginnt, gibt weitere Mengen.

Das Chlorhydrat schmilzt unter Zersetzung bei 235°, der auf Zusatz von Soda ausfallende Äthylester bei 207°, aus verdünntem Alkohol krystallisirt bei 210°.

Der freie Ester, in Benzol suspendirt, reagirt mit Benzoylchlorid energisch, indem er in Lösung geht, aus welcher aber nur bei grosser Concentration etwas auskrystallisirt. Äther fällt mikroskopische Nadeln des neutralen Salzes aus, das aber meist mit saurem Salz verunreinigt ist. Es wurde desshalb letzteres direct darzustellen versucht.

2 *g* Ester mit 4 *g* Benzol und 2 *g* Benzoylchlorid geschüttelt, schieden bald eine gelatinöse Masse ab, die durch Erwärmen gelöst, mit 3 *cm*³ mit Salzsäuregas gesättigtem Alkohol vermischt und mit viel Äther versetzt wurde. Die harzige Fällung mit 7 *g* Alkohol geschüttelt, ging vorübergehend in Lösung und schied dann einen Krystallbrei ab, der mit Ätheralkohol schliesslich mit Äther gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet wurde.

0·2698 *g* im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet gaben 0·1439 *g* AgCl.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_3(C_7H_5O)(C_2H_5)(HCl)_2$	Gefunden
2 Cl	12·99	13·50

Bei höherer Temperatur verliert das Salz Chlorwasserstoff und geht bei mehrstündigem Trocknen auf 120° in das neutrale Salz über, wobei es, ohne sich zu färben schmilzt.

0·1737 *g* gaben 0·4282 *g* CO_2 und 0·0995 *g* H_2O.
0·2281 *g* gaben 0·0690 *g* AgCl.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_3(C_2H_5)(C_7H_5O)HCl$	Gefunden
C	67·41	67·24
H	6·06	6·41
Cl	7·40	7·47

Die wässerige, stark sauer reagirende Lösung scheidet auf Zusatz von Soda ein Harz ab, das nach einiger Zeit erhärtet.

Mit 10% Schwefelsäure im Einschlussrohr 4 Stunden auf 140° erhitzt, spaltet dieses Benzoësäure ab, die nach dem Erkalten auskrystallisirt ist.

Der Acetylcinchoteninäthylester bildet sich, wenn der Äthylester mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid und dem $2^1/_2$fachen geschmolzenem Natriumacetat einige Zeit am Dampfbade erhitzt wird.

Die wässerige Lösung des Reactionsproductes scheidet auf Zusatz von Soda den freien Ester als weiches Harz aus, das, im Vacuum getrocknet, sehr hygroskopisch ist und dessen Krystallisirung nicht gelingen wollte. Die Zusammensetzung konnte aber durch qualitative Proben nachgewiesen werden.

Der mit Soda gefällte Ester wurde nach dem Waschen mit Wasser in verdünnter Schwefelsäure gelöst, 4 Stunden auf 140° erhitzt und die ganz farblos gebliebene Lösung dann zum Theile abdestillirt. In den flüchtigsten Antheilen schied Pottasche Alkohol ab, die folgenden sauer reagirenden, mit reinem Ätzkali neutralisirt, gaben ein zerfliessliches Salz, das mit Eisenchlorid und Silbernitrat die Reactionen der Essigsäure gab, und aus dem Rückstand wurde nach Ausfällung der Schwefelsäure mit Ätzbaryt Cinchotenin gewonnen, das in den charakteristischen, zweifach chlorwasserstoffsauren Cinchoteninäthylester übergeführt wurde. Das Cinchotenin hatte den Schmelzpunkt 199--200°, das Salz des Äthylesters 240°, der freie Ester von 207°.

Nachdem der Äthylester des Cinchotenins sich acetyliren und benzoyliren lässt, ohne dass das Äthyl verdrängt wird, sind im Cinchotenin zwei ersetzbare Wasserstoffatome anzunehmen; die von Ratz und v. Bucher, sowie von mir beschriebenen Verbindungen sind vermuthlich derart entstanden, dass, wie z. B. durch Acetylchlorid, das alkoholische Hydroxyl zunächst substituirt und dann 2 Moleküle des acetylirten Cinchotenins unter dem Einflusse des Acetylchlorids 1 Molekül Wasser abgespalten und sich in das Säureanhydrid verwandelt haben.

Die Differenzen zwischen den Werthen, die sich für ein einfach acetylirtes oder benzoylirtes Cinchotenin, beziehungsweise Chitenin, berechnen, und jenen für ein durch Austritt von 1 Molekül H_2O entstehendes Anhydrid, sind sehr gering.

— —

Im Sommer des vergangenen Jahres hat Königs mitgetheilt, dass er durch Hydrolyse des Chinens und Cinchens, sowie durch Oxydation des Cinchonins eine Verbindung das Merochinen $C_9H_{15}NO_2$ isolirt hat, die in ihrem chemischen Verhalten dem Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$, das ich durch Oxydation des Cinchonins früher erhalten hatte, sehr ähnlich ist, sich aber von ihm durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet.

Königs hat weiter gefunden, dass Cincholoipon durch Oxydation des Cinchotins entsteht, welches bekanntlich im käuflichen Cinchonin in erheblicher Menge beigemischt ist und betrachtet demzufolge nur das Merochinen als dem Cinchonin zugehörig.

Ich habe reines cinchotinfreies Cinchonin unter ganz denselben Verhältnissen behandelt, wie seinerzeit die käufliche Base und es gelang mir weder durch den damals eingeschlagenen Gang, noch durch Abänderungen desselben Cincholoipon zu isoliren.

Durch die Beobachtungen von Königs werden die Schlüsse, die ich seinerzeit aus dem chemischen Verhalten des Cincholoipons betreffend Constitution des Cinchonins gezogen hatte, hinfällig. Sie machten mich aber noch in anderer Richtung bedenklich.

Durch Oxydation des Cincholoipons hatte ich Cincholoiponsäure, das zweite von mir isolirte Spaltungsproduct des Cinchonins, darstellen können, es war daher zunächst festzustellen, ob nicht auch diese dem Cinchotin und nicht dem Cinchonin entstamme, was bei den relativ guten Ausbeuten nicht sehr wahrscheinlich, aber doch immer möglich war.

Wenn die Cincholoiponsäure aber aus Cinchonin entsteht, war wieder ihre Zusammensetzung zweifelhaft geworden. Die Cincholoiponsäure ist nach ihrem Verhalten als ein Dicarboxyl-

derivat eines Methylpiperidins aufgefasst worden, ihre Bildung aus dem Cincholoipon, das vorläufig als monocarboxylirtes Äthylmethylpideridin angenommen wurde, war verständlich. Schwieriger war es, ihren Zusammenhang mit dem Merochinen zu finden, falls sie aus letzterem, d. i. aus dem Cinchonin entsteht. Das Merochinen kann keine gesättigte Verbindung sein, dafür spricht vieles, am augenfälligsten die Thatsache, dass es Additionsverbindungen mit Bromwasser bildet, die aus Cincholoipon nicht entstehen. Da Königs aus dem Merochinen ein Äthylmethylpyridin gewonnen hat, ist die nächste Annahme, das Merochinen sei das Äthylderivat eines tetrahydrirten Pyridins, und wie dieses in Cincholoiponsäure, d. i. ein Derivat des hexahydrirten Pyridins, übergehen soll, war schwer zu verstehen.

Es war darum weiter die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, die Cincholoiponsäure sei um 2 H ärmer, als meine früheren Analysen ergeben hatten, wo sie dann die Zusammensetzung eines Tetrahydroderivates besässe.

Es wurde, um über diese Verhältnisse Aufschluss zu erhalten, die Oxydation von Cinchonin in Form des Bisulfates vorgenommen, welches zweimal aus Wasser und einmal aus verdünntem Alkohol krystallisirt war.

40 *g* desselben mit Chromsäure oxydirt und genau in derselben Weise behandelt, wie ich es früher für Isolirung der schwer krystallisirbaren Spaltungsproducte beschrieben habe, lieferten 2 *g* reine, krystallisirte Cincholoiponsäure in Form der Salzsäuredoppelverbindung, also ungefähr dieselbe Menge, die aus käuflichem Cinchonin erhalten worden.

Das Cinchoninbisulfat erwies sich aber noch immer cinchotinhältig. Denn 49 *g* desselben mit Chamäleon oxydirt, wie es zur Darstellung von Cinchotenin vorgeschrieben ist, lieferten 0·8 *g* Cinchotin, das sind etwa 3% der Base.

Obzwar es im höchsten Grade unwahrscheinlich ist, dass die erzielte Ausbeute an Cincholoiponsäure dieser oder selbst einer grösseren Verunreinigung an Cinchotin entstammen sollte und die Cincholoiponsäure desshalb schon als ein Spaltungsproduct des Cinchonins zu betrachten wäre, habe ich doch noch einen anderen Weg gesucht.

Das Cinchotenin ist ganz bestimmt ein Cinchoninderivat und wenn aus ihm Cincholoiponsäure gebildet wird, ist der fragliche Zusammenhang gefunden.

20 *g* Cinchotenin mit 60 *g* H_2SO_4 auf 400 cm^3 gebracht, zum Kochen erhitzt und in vier Antheilen mit 40 *g* CrO_3 in 80 *g* Wasser vermischt, wurde anfänglich bald grün, später wurde die Oxydation auffallend träger, so dass nach $1^1/_2$-stündigem Kochen die Flüssigkeit noch stark gelbbraun gefärbt war. Sie wurde mit SO_2 reducirt und in der schon erwähnten Art weiter behandelt. Nachdem die Cinchoninsäure als Kupfersalz (11·5 *g*) abgeschieden war, wurde die leicht lösliche Säure an Blei gebunden. Nur eine sehr kleine Menge, etwa 1·5 *g* einer in Alkohol leicht löslichen Substanz war nachzuweisen, die Hauptmenge der Bleiverbindung war ein in Alkohol sehr schwer lösliches Salz (entsprechend 11·5 *g* Bleisulfid) und aus letzterem konnten gegen 4 *g* der Cincholoiponsäure als Salzsäureverbindung gewonnen werden.

Somit ist es zweifellos, dass sie auch aus ganz reinem Cinchonin entstehen muss.

Die Cincholoiponsäure hat ferner die von mir früher aufgestellte Formel $C_8H_{13}NO_4$ und keine wasserstoffärmere, wie neuerliche Analysen der freien Säure und ihre Salzsäureverbindung gezeigt haben.

Cincholoiponsäure.

0·2165 *g* bei 125° getrocknet gaben 0·4082 *g* CO_2 und 0·1326 *g* H_2O.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_8H_{13}NO_4$	$C_8H_{11}NO_4$	
C	51·33	51·89	51·42
H	6·95	5·94	6·80

0·2380 *g* verloren bei 125° 0·0212 *g* H_2O.

Berechnet für 1 Mol. H_2O	Gefunden
8·77	8·90

Salzsäureverbindung.

0·2334 *g* bei 105° getrocknet gaben 0·3677 *g* CO_2 und 0·1321 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4.HCl$	Berechnet für $C_8H_{11}NO_4.HCl$	Gefunden
C	42·94	43·54	42·96
H	6·31	5·48	6·28

Eine Verbindung der Formel $C_8H_{13}NO_4$ kann nun noch immer von einem tetrahydrirten Pyridin abstammen, dies ist aber ausgeschlossen, wenn zwei Carboxyle vorhanden sind. In der früheren Untersuchung über Cincholoiponsäure habe ich schon vermuthet, dass dies der Fall ist, obzwar nach der Zusammensetzung des Bleisalzes $(C_8H_{12}N_2O_4)_2Pb$ die Säure bloss einbasisch fungirt, weil die Acetyl- und die Nitrosoverbindung der Säure zweibasisch sind, und angenommen, dass in der freien Säure die Imidgruppe ein Carboxyl beeinträchtige.

Für diese Anschauung spricht die Thatsache, dass die Cincholoiponsäure sich mit Älkohol und Salzsäure sehr leicht zu einem Diäthylester esterificiren lässt.

Zur Darstellung des Diäthylesters wird die Salzsäureverbindung der Säure sehr fein gepulvert, denn sonst erfolgt die Lösung sehr schwierig, in der zehnfachen Menge absolutem Alkohol gelöst, mit Salzsäuregas gesättigt, über Nacht stehen gelassen, sodann theilweise abdestillirt und über Schwefelsäure gestellt, worauf lange, spröde Nadeln auskrystallisiren, die abgesaugt, mit Äther-Alkohol gewaschen und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt, constant bei 164—165° schmelzen. Die Mutterlaugen geben neue Mengen, wenn man sie concentrirt, und wenn nichts mehr auskrystallisirt, nochmals mit Salzsäure sättigt.

Nach der Analyse ist die Salzsäureverbindung des Cincholoiponsäurediäthylesters entstanden.

0·2060 *g* gaben 0·3888 *g* CO_2 und 0·1570 *g* H_2O.
0·2160 *g* gaben 0·1100 *g* AgCl.

	Berechnet für $C_8H_{11}NO_4(CH_3)_2HCl$	Gefunden
C	51·52	51·37
H	7·87	8·48
Cl	12·70	12·59

Die wässerige Lösung wird durch Soda nur bei sehr grosser Concentration gefällt, mit Platinchlorid entsteht ebensowenig eine Fällung wie bei der freien Säure, Goldchlorid gibt aber eine ölige Abscheidung.

Der Ester ist ziemlich beständig. Wird seine Salzsäureverbindung in der ungefähr 50-fachen Menge Wasser gelöst und am Wasserbade eingedunstet, hinterbleibt ein farbloser Syrup, der beim Erkalten die Substanz unverändert auskrystallisiren lässt.

Verseifung tritt erst bei wiederholtem Eindampfen unter Zusatz von verdünnter Salzsäure ein und lassen sich dabei zwei Phasen unterscheiden. Nach etwa ein- bis zweimaligem Eindunsten schiessen aus dem hinterbliebenen Syrup nach dem Einsäen von salzsaurer Cincholoiponsäure Krystalle aus, die ebenso wie diese bei 193—194° schmelzen, aber lange Nadeln sind und mit Goldchlorid ein in rechtwinkeligen Tafeln krystallisirendes Goldsalz geben. Wahrscheinlich ist das die Estersäure; bei fortgesetztem Eindampfen tritt sie nicht mehr auf und es krystallisirt so gut wie quantitativ dann das Cincholoiponsäurechlorhydrat aus, das compacte Prismen bildet, kein Golddoppelsalz abscheidet und wie sonst bei 193—194° schmilzt.

0·2512 *g* gaben 0·1606 *g* AgCl.

	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4HCl$	Gefunden
Cl	15·87	15·88

In ganz derselben Weise lässt sich auch der Äthylester des Cincholoipons gewinnen, der ebenfalls Prismen darstellt, die in heissem Alkohol leicht, schwierig in kaltem, nicht in Äther und sehr leicht in Wasser löslich sind. Er liefert mit Goldchlorid eine in Blättern krystallisirende Doppelverbindung, die unter vorhergehendem Erweichen bei 100—102° schmelzen.

0·1999 *g* mit Bleichromat im Bajonnetrohr verbrannt gaben 0·4108 *g* CO_2 und 0·1836 *g* H_2O.

0·2108 *g* gaben 0·1297 *g* AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{16}(C_2H_5)NO_2HCl$	Gefunden
C	56·04	56·04
H	9·72	10 20
Cl	15·01	15·22

Die Überführung der Cincholoiponsäure in den Diäthylester in Verbindung mit ihrem sonstigen Verhalten, wie es früher schon beschrieben worden ist, macht es sehr wahrscheinlich, dass ihr die zugeschriebene Constitution zukommt, doch können darüber nur weitere Versuche endgiltig entscheiden. — Von solchen sei Folgendes erwähnt.

Bei meiner ersten Untersuchung der Cincholoiponsäure habe ich durch Erhitzen ihres rohen, nicht krystallisirbaren Bleisalzes mit Zinkstaub Pyridin erhalten, dem kleine Mengen eines Homologen beigemischt waren, welches ein β-Derivat ist, da es Nicotinsäure geliefert hat.

Es war nothwendig, diesen Versuch mit ganz reinem Material zu wiederholen. Von der Vermuthung ausgehend, dass der Äthylester der Cincholoiponsäure die Carboxylgruppe fester halten wird als die freie Säure, bin ich von jenem ausgegangen und habe nach der Methode von Tafel 4 *g* seines Salzsäuresalzes mit 16 *g* bei 100° getrocknetem Mercuriacetat mit 25 *g* absolutem Eisessig erhitzt. Nach fünf Stunden bei 200° war noch ein grosser Theil des Acetates unverändert, nicht mehr aber, als weitere zwei Stunden auf 230° erhitzt wurde. In dem von dem reducirten Quecksilber getrennten Rohrinhalte waren Pyridincarbonsäuren nicht nachzuweisen, wenigstens gelang es nicht, irgend ein schwerlösliches Metallsalz in nennenswerther Menge zu isoliren. Mit Barytwasser gekocht, gingen kleine Mengen von Pyridinbasen über, die zur weiteren Untersuchung nicht hinreichten. Das Hauptproduct war eine syrupöse Säure, bei der die verschiedensten Impfversuche ohne Erfolg waren. So viel ist aber doch sicher geworden, dass auch ganz reine Cincholoiponsäure Pyridinbasen liefern kann. Die Versuche werden noch fortgesetzt.

Jedenfalls ist die Constitution der Cincholoiponsäure mit derselben annähernden Sicherheit zu behaupten, wie die von Cincholoipon und Merochinen.

Wenn also Merochinen, wie direct bis heute allerdings noch nicht nachgewiesen worden ist, aus dem Zusammenhang der Thatsachen aber sicher steht, bei weiterer Oxydation in Cincholoiponsäure übergeht, muss auch das Merochinen von einem sechsfach hydrirten Pyridin abstammen und desshalb muss die ungesättigte Gruppe des Merochinens einer Seitenkette angehören. Als solche kann keine andere als eine Vinylgruppe angenommen werden, wenn man weiter in Betracht zieht, dass das Merochinen ausser dem Pyridin oder Piperidinring noch ein Methyl und ein Carboxyl besitzt. Freilich hat Königs aus dem Merochinen ein Äthylmethylpyridin gewonnen und diese Thatsache und die Zweifel die sie angeregt hat, waren wesentlich Veranlassung zu den im zweiten Abschnitt beschriebenen Versuchen.

Wenn man aber in Rücksicht zieht, dass die Überführung von Merochinen in das Äthylmethylpyridin bei hoher Temperatur und unter Umständen vor sich geht, bei welchen im Ring Doppelbindungen entstehen, kann zum Wenigsten die Möglichkeit nicht geleugnet werden, dass dabei die Doppelbindung aus der Seitenkette in den Ring gewandert ist, und die Vinylverbindung in eine Äthylverbindung sich umgelagert hat.

Über die Affinitätsconstanten der mehrbasischen Säuren und der Estersäuren

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1895.**)

Es kann nicht bezweifelt werden, dass aus unsymmetrischen zweibasischen Säuren zwei isomere einwerthige Ionen entstehen können. Eine Säure HA—BH wird im Allgemeinen neben Wasserstoffionen und zweiwerthigen Ionen die einwerthigen Ionen $\bar{A}$—BH und HA—$\bar{B}$ bilden können. Gelegentlich meiner »Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung« war es mir wünschenswerth, das Verhältniss, in welchem die beiden einwerthigen Hemipinsäureionen in Lösung vorhanden sind, wenigstens annähernd schätzen zu können. Dieses Ziel lässt sich auf folgendem Wege erreichen.

Man denke sich ein Grammmolekül einer unsymmetrischen Dicarbonsäure in v Litern Lösung; die Dissociationsconstanten der beiden Carboxyle seien k_1 und k_2; y Grammmoleküle seien unter Bildung des einen Ions, z Grammmoleküle unter Bildung des isomeren Ions dissociirt; die Menge der nicht dissociirten Säure ist dann $1-y-z$, die der Wasserstoffionen $y+z$. Unter der Annahme, dass nur einwerthige Ionen gebildet werden, gelten für das Gleichgewicht die Bedingungen

$$\frac{k_1(1-y-z)}{v} = \frac{y(y+z)}{v^2}$$

und

$$\frac{k_2(1-y-z)}{v} = \frac{z(y+z)}{v^2}.$$

Durch Division findet man

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{y}{z}, \qquad \text{(I)}$$

das heisst, die Mengen der gebildeten isomeren Ionen verhalten sich wie die Affinitätsconstanten der beiden Carboxyle.

Die Addition der beiden Bedingungsgleichungen ergibt, wenn man zugleich für den dissociirten Antheil der Säure $y+z$ den Buchstaben x einsetzt,

$$\frac{(k_1+k_2)(1-x)}{v} = \frac{x^2}{v^2}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem gewöhnlichen Verdünnungsgesetze der Elektrolyte, so folgt

$$k = k_1 + k_2, \qquad \text{(II)}$$

das heisst, die Affinitätsconstante einer zweibasischen Säure ist gleich der Summe der Affinitätsconstanten der beiden Carboxyle.

Wenn die Säure symmetrisch ist, so muss wegen $k_1 = k_2$ ihr Affinitätscoëfficient doppelt so gross sein, als der eines einzelnen Carboxyls.

Es ist unmittelbar ersichtlich, dass die Gleichungen I und II nicht bloss für Dicarbonsäuren, sondern für alle zweibasischen Säuren gelten müssen, und dass man bei Rechnungen statt k die Werthe $K = 100\,k$ einsetzen kann. Analoge Gleichungen gelten bei drei- und mehrbasischen Säuren.

Mit Hilfe einer freilich nicht einwandfreien Betrachtung lässt sich auch ein Zahlenwerth für das Verhältniss $k_1 : k_2$ gewinnen. Speciell für die Hemipinsäure $C_6H_2(COOH)(COOH)$. $.(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)$ ist Folgendes zu erwägen.

In grober Annäherung lassen sich die Affinitätsconstanten substituirter Säuren aus den Coëfficienten ihrer Muttersubstanzen durch Multiplication mit einem von der Natur und Stellung der Substituenten abhängigen Factor ableiten.[1] Das

[1] Siehe Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, *3*, 415 (1889).

Carboxyl 1 der Hemipinsäure findet sich wieder in der α-Hemipinmethylestersäure $C_6H_2(COOH)(COOCH_3)(OCH_3)(OCH_3)$. (1 : 2 : 3 : 4); es ist das Carboxyl in der Stellung 2 durch $COOCH_3$ ersetzt. Bezeichnet man die Affinitätsconstante dieser Estersäure mit k_α, so kann man setzen $k_\alpha = ak_1$. Ebenso ergibt sich $k_\beta = ak_2$, wo k_β die Affinitätsconstante der β-Estersäure $C_6H_2(COOCH_3)(COOH)(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)$. Daher ist $\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_\alpha}{k_\beta} = \frac{0\cdot016}{0\cdot130} = \frac{1}{8}$. Die Ionen mit der Gruppe COO in der Stellung 1 bilden daher nur den neunten Theil der sämmtlichen einwerthigen Ionen.

Unter Benutzung der Werthe für die Äthyl- und Propylestersäuren erhält man für das Verhältniss $\frac{k_1}{k_2}$ die etwas grösseren Werthe $\frac{1}{7}$ und $\frac{1}{6}$. Da das Verhältniss um so grösser wird, je mehr Kohlenstoffatome das Alkyl enthält, halte ich es für wahrscheinlich, dass sein wahrer Werth $\frac{1}{9}$ nicht übersteigt.

Die eben benutzte Betrachtungsweise führt auch zu eine Beziehung zwischen den Affinitätsconstanten der zweibasischen Säuren und ihrer Estersäuren, welche sich an dem vorliegenden Beobachtungsmateriale prüfen lässt und daher über die Berechtigung der Voraussetzungen zu urtheilen gestattet.

Es seien wieder k_1 und k_2 die Affinitätsconstanten einer zweibasischen Säure bezüglich der zwei möglichen Spaltungen in einwerthige Ionen, k_α und k_β die Affinitätsconstanten der zugehörigen Estersäuren, derart, dass

$$k_\alpha = ak_1 \quad \text{und} \quad k_\beta = ak_2$$

ist. Dann ist

$$k_\alpha + k_\beta = a(k_1 + k_2) = ak \qquad \text{(III)}$$

und bei symmetrischen Säuren

$$2k = ak. \qquad \text{(IV)}$$

Zur Berechnung von a für Methylestersäuren können folgende Beobachtungen[1] dienen:

Säure	K	K_α	K_β	$a = \frac{k_\alpha + k_\beta}{k}$
Bernsteinsäure	0·0068	0·00326	0·00326	0·96
Weinsäure	0·097	0·046	0·046	0·95
Phtalsäure	0·121	0·0656	0·0656	1·08
Camphersäure	0·00225	0·000795	0·00108	0·83
Hemipinsäure	0·145	0·016	0·130	1·01

Im Mittel $a = 0{\cdot}97$.

Für Äthylestersäuren[2] symmetrischer Dicarbonsäuren ergeben sich folgende Werthe von a:

Säure	K	K_α	$a = \frac{2k_\alpha}{k}$
Malonsäure	0·163	0·0451	0·55*
Bernsteinsäure	0·0068	0·00302	0·89
Adipinsäure	0·00365	0·0025?	1·37*
Korksäure	0·00296	0·00146	0·99
Sebacinsäure	0·00276	0·00143	1·04
Methylmalonsäure	0·086	0·0387	0·90
Äthylmalonsäure	0·127	0·0401	0·63*
Dimethylmalonsäure	0·076	0·0304	0·80
Diäthylmalonsäure	0·74	0·0231	0·06*
Fumarsäure	0·093	0·0473	1·02
Maleïnsäure	1·17	0·110	0·19*
Phtalsäure	0·121	0·0551	0·91

Mit Hinweglassung der durch einen Stern bezeichneten, stark abweichenden Werthe erhält man den Mittelwerth

$$a = 0{\cdot}94.$$

Es ist von vorneherein nicht zu erwarten, dass a ganz constant ist, da der Einfluss einer Substitution von der Be-

[1] Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, *3*, 268, 371, 376, 402 (1889); Walden, ebendort, *8*, 474 (1891); Walker, Journal of the chemical society, *61*, 716, 1089, 1094 (1892).

[2] Walker, Journal of the chemical society, *61*, 715 (1892).

schaffenheit des Moleküls abhängt. Die Übereinstimmung der zur Berechnung der Mittelwerthe benützten zwölf Werthe von a darf daher als befriedigend betrachtet werden. Von den fünf stark abweichenden Werthen ist der die Adipinsäure betreffende auszuscheiden, weil der Werth von K_α unzuverlässig ist. In den vier übrig bleibenden Fällen (Malonsäure, Äthyl- und Diathylmalonsäure, Maleïnsäure) ist a erheblich zu klein. Als zulässige Erklärung dafür kann die Annahme betrachtet werden, dass die Alkylirung des einen Carboxyls die räumliche Configuration des Moleküls derart ändert, dass die Entfernung der beiden Carboxyle oder ihrer Hydroxylsauerstoffe vergrössert wird.

Anzuschliessen sind noch die Werthe für die Äthyl- und Propylestersäuren der Hemipinsäure.[1]

	K	K_α	K_β	$\alpha = \frac{k_\alpha + k_\beta}{k}$
Hemipinäthylestersäuren	0·145	0·0148	0·101	0·80
Hemipinpropylestersäuren	0·145	0·014?	0·0858	0·7

Der aus den Äthylestersäuren der Hemipinsäure abgeleitete Werth für a schliesst sich dem aus den Äthylestersäuren symmetrischer Dicarbonsäuren folgenden genügend genau an.

Aus der allerdings bisher vereinzelt dastehenden Bestimmung des Werthes für Propylestersäuren scheint hervorzugehen, dass a mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkyle abnimmt. Es ist übrigens nicht unwahrscheinlich, dass die Werthe für a um so weniger übereinstimmend ausfallen werden, je grösser das Alkyl ist; denn um so grösser wird auch sein von der Beschaffenheit des Säuremoleküls abhängiger Einfluss auf die räumliche Configuration der Estersäuren sein.

Die Werthe von a für saure Methyl- und Äthylester sind nahezu gleich Eins. Setzt man $a = 1$, so erhält man folgende, in grober Annäherung und nicht ausnahmslos giltige Regeln:

---

[1] Meyerhoffer (siehe meine Mittheilung: »Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung«).

1. Die Affinitätsconstante einer symmetrischen zweibasischen Säure ist doppelt so gross als die ihrer Methyl- oder Äthylestersäuren.

Für den sauren Methylester der Weinsäure hat dies bereits Walden, für die im Vorigen erwähnten Äthylestersäuren Walker hervorgehoben. Letzterer bemerkt, dass die Abweichungen sich bei jenen Säuren finden, deren Affinitätsconstante grösser als 0·1 ist. Es ist zweifelhaft, ob dieser Umstand ausschlaggebend ist; denn Phtalsäure und Hemipinsäure zeigen kein abnormes Verhalten.

2. Die Affinitätsconstante einer asymmetrischen zweibasischen Säure ist gleich der Summe der Affinitätsconstanten der zwei isomeren Methyl- oder Äthylestersäuren.

Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem ersten chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1895.)

Die von mir vor längerer Zeit[1] dargestellten isomeren Hemipinmethylestersäuren bilden, soviel ich weiss, den ersten bekannten Fall der Isomerie bei den sauren Estern asymmetrischer Dicarbonsäuren. Später[2] habe ich die Äthylirung der Hemipinsäure untersucht. Bald darauf machte ich indess Erfahrungen, die eine Überprüfung dieser letzteren Arbeit wünschenswerth erscheinen liessen. Ich habe daher die Untersuchung fortgesetzt, zumal die Constitution der Hemipinestersäuren wegen ihrer Beziehung zu den Opiansäureestern im Hinblick auf den Nachweis der Isomerie der Ester und ψ-Ester der Opiansäure[3] an Wichtigkeit gewann. Inzwischen haben auch die interessanten Arbeiten von Brühl und seinen Mitarbeitern[4] (besonders von Braunschweig) Beiträge zur Kenntniss der Isomerie bei Estern asymmetrischer Dicarbonsäuren geliefert. Überdies sind die Estersäuren der Camphersäure in neuerer Zeit von Friedel,[5] Haller,[6] Cazeneuve,[7] Friedel

[1] Monatshefte für Chemie, *3*, 359 (1882).

[2] Monatshefte für Chemie, *11*, 538 (1890).

[3] Monatshefte für Chemie, *13*, 252 (1892).

[4] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *24*, 3408, 3729 (1891); *25*, 1796 (1892); *26*, 284, 337, 1097 (1893). — Journal für praktische Chemie, N. F., *47*, 274 (1893).

[5] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *25*, Rf. 106 (1892).

[6] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *25*, Rf. 665 und 725 (1892).

[7] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *26*, Rf. 87 (1893).

und Combes,[1] Walker,[2] Hoogewerff und van Dorp[3] untersucht worden. Isomere Estersäuren sind ausserdem von der Asparaginsäure,[4] Oxycamphocarbonsäure[5] und *i*-Camphersäure[6] dargestellt worden. Isomere gemischte Ester sind mir von der Camphersäure (Brühl) und 5-Phenylpyrazolin-3, 4-Dicarbonsäure[7] bekannt geworden.

Im Folgenden sind unter I. einige Beobachtungen über die Hemipinsäure mitgetheilt; insbesondere werden die Abweichungen in den Schmelzpunktsangaben und die Frage nach der Existenz zweier Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt besprochen. In den Abschnitten II, III und IV werden die neueren Beobachtungen über die Esterification der Hemipinsäure mitgetheilt. Der V. Abschnitt enthält eine Zusammenstellung der allgemeinen Ergebnisse. Im Abschnitt VI werden die Theorien der Esterification mit Salzsäure und Alkohol, im VII. die Bildung der sauren Ester asymmetrischer Dicarbonsäuren, im VIII. die Constitution der Hemipinestersäuren besprochen.

I. Darstellung und Eigenschaften der Hemipinsäure.

Zur Überführung von Opiansäure in Hemipinsäure habe ich nach dem Vorgang von Goldschmiedt und Ostersetzer[8] die Verseifung des nach C. Liebermann[9] aus Opiansäure und Hydroxylaminchlorhydrat entstehenden Hemipinimids mit Kalilauge benützt. Das bei der Bereitung nach der erwähnten Vorschrift auskrystallisirende Hemipinimid wurde abfiltrirt und für sich verseift. Das Filtrat wurde unter zeitweiligem Zusatz von Kalilauge (jedoch so, dass es nicht alkalisch wurde) stark eingedampft, wobei entweder Krystalle vom Aussehen des

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *26*, Rf. 542 (1893).

[2] Journal of the Chemical Society, *61*, 1088 (1892); Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *26*, 600 (1893).

[3] Recueil des travaux chim. des Pays-Bas, *12*, 23 (1893).

[4] Piutti, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *22*, Rf. 241 (1889).

[5] Haller, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *22*, Rf. 576 (1889).

[6] Friedel, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *25*, Rf. 107 (1892).

[7] Buchner und Dessauer, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *26*, 259 (1893).

[8] Monatshefte für Chemie, *9*, 766 (1888).

[9] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *19*, 2278 (1886).

Hemipinimids oder ein Öl abgeschieden wurden; dann wurde das Ganze alkalisch gemacht, wobei die Ausscheidung sich löste, bis zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht und angesäuert. Die organischen Säuren krystallisirten theils aus, theils wurden sie durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Die Ausbeute an Hemipinsäure war entweder quantitativ oder es wurde ein kleiner Theil der Opiansäure (bis 7% der angewendeten) unverändert zurückgewonnen. Die beste Ausbeute wurde erhalten, als bei der Bereitung des Hemipinimids die Menge des Hydroxylaminchlorhydrats etwas grösser gewählt wurde als Liebermann vorschreibt (für ein Molekül Opiansäure 1·37 Moleküle Hydroxylaminsalz) und $3^1/_4$ Stunden gekocht wurde.

Als ich dagegen einmal die bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat ($1^1/_2$ Moleküle) auf Opiansäure (1 Molekül) erhaltene alkoholische Lösung sammt dem darin suspendirten Hemipinimid ohne weiteres unter Erwärmen am Wasserbade mit concentrirter Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzte und durch zeitweiligen Zusatz von Kalilauge bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung alkalisch erhielt, um alles Hemipinimid in einer Operation zu verseifen, erhielt ich nach dem Einengen und Ansäuern überwiegend Harze; die gewonnene Hemipinsäure betrug nur 43% vom Gewicht der angewendeten Opiansäure. Daneben konnte eine kleine Menge einer bei 201° schmelzenden Substanz isolirt werden, welche nicht untersucht wurde. Das ungünstige Ergebniss dieses Versuches ist vielleicht der Wirkung des alkoholischen Kali zuzuschreiben.

Die Oxydation der Opiansäure mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure nach Wöhler[1] ist zur Darstellung der Hemipinsäure nicht geeignet, da bei kurzem Kochen über 70% der Opiansäure unverändert bleiben und nur ungefähr 20% als Hemipinsäure erscheinen; eine ähnliche Erfahrung habe ich schon früher[2] bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gemacht. Längeres Kochen mit Bleiperoxyd und Schwefelsäure habe ich nicht versucht, da nach Wöhler die

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, *50*, 17 (1844).

[2] Monatshefte für Chemie, *3*, 360 (1882).

Hemipinsäure selbst gegen dieses Oxydationsmittel nicht widerstandsfähig ist. Dass sich Opiansäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung glatt zu Hemipinsäure oxydiren lässt, haben inzwischen Freund und Horst[1] mitgetheilt.

Der Schmelzpunkt (Zersetzungspunkt) der Hemipinsäure ist bei langsamem Erhitzen nach E. Schmidt und Schilbach[2] und Goldschmiedt und Ostersetzer[3] 160—161°. Seither hat W. H. Perkin jun.[4] Hemipinsäure mit zwei Molekülen Krystallwasser vom Schmelzpunkt 177—178° und wasserfreie Säure vom Schmelzpunkt 159—160° erhalten und ist geneigt, zwei Modificationen der Säure anzunehmen. Mir sind nach dem Erscheinen der Arbeit von Goldschmiedt und Ostersetzer ebenfalls drei aus Wasser krystallisirte und eine mit Benzol ausgekochte Fraction untergekommen, welche bei langsamem Erhitzen unter starkem Aufschäumen bei 167—168° schmolzen; von den aus Wasser erhaltenen waren zwei beim Umkrystallisiren einer bei 160—162° schmelzenden Probe erhalten worden, die dritte war aus einer mit Thierkohle gekochten wässerigen Lösung unreiner Säure bei sehr niedriger Temperatur auskrystallisirt. Von der letzteren wurde der Krystallwassergehalt bestimmt.

0·7482 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·1019 *g* oder 13·62%. Für $C_{10}H_{10}O_6 . 2H_2O$ berechnen sich 13·74%.

Sie zeigte den Schmelzpunkt 167—168° sowohl im krystallwasserhältigen Zustand, als auch nach dem Trocknen im Vacuum; nach anhaltendem Erhitzen auf 100° schmolz sie bei 164—165°.

Es ist mir jedoch nicht gelungen, willkürlich eine höher schmelzende Modification der Hemipinsäure zu erhalten. Sowohl

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *27*, 333 (1894).

[2] Archiv der Pharmacie, *225*, 168 (1887).

[3] Monatshefte für Chemie, *9*, 767 (1888).

[4] Journal of the Chemical Society, *55*, 72 und 84 (1889). Die Formel der wasserhältigen Säure lautet dort offenbar in Folge eines Druckfehlers $C_{10}H_{10}O_6 . H_2O$ und hat die irrige Angabe im Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1889 (S. 2007) veranlasst, dass die Säure ein Molekül Krystallwasser enthalten habe; die Procentzahlen für den gefundenen und den berechneten Wassergehalt zeigen, dass die Säure zwei Moleküle Wasser enthielt.

beim Verdunsten einer Lösung von wasserfreier Hemipinsäure in absolutem Äther im Vacuum, als auch beim raschen Abkühlen einer heissen concentrirten, etwas Salzsäure enthaltenden wässerigen Lösung, so dass sie zu einem Krystallbrei erstarrte, endlich auch beim anhaltenden Kochen von Hemipinsäure mit Benzol erhielt ich die bei ungefähr 160° schmelzende Hemipinsäure.

Da man bei Versuchen, in denen die Krystallisation zwischen 0° und 100° erfolgte, mindestens in den meisten Fällen die bei 160° schmelzende Hemipinsäure erhält, ist diese, falls die Säure in zwei Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt auftreten kann,[1] als die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form zu betrachten. Es kann daher aus den bisherigen Beobachtungen nicht geschlossen werden, dass die Hemipinsäure Monotropie zeigt; denn dann müsste die höher schmelzende Modification die stabile sein. Dagegen wäre Enantiotropie denkbar, derart, dass die bei 160° schmelzende Modification bei Zimmertemperatur, die höher schmelzende in der Nähe des Schmelzpunktes stabil wäre; dazwischen müsste ein Umwandlungspunkt liegen, wie beim rhombischen und monoklinen Schwefel.

Auf Grund dieser Erwägung habe ich 0·57 *g* entwässerte Hemipinsäure (Schmelzpunkt 163—164° bei anfangs raschem, dann sehr langsamem Anheizen in einem weiten und langen Capillarröhrchen) zwei Stunden mit 100 cm^3 Xylol gekocht und heiss filtrirt. Das Ungelöste schmolz bei 162—165°, die aus der Lösung sofort ausgeschiedenen Nadeln bei 161—162°; beide Proben zeigten beim Schmelzen Zersetzung und waren in Benzol nahezu unlöslich, bestanden also aus Hemipinsäure. Die Mutterlauge gab erst bei sehr starkem Abdestilliren eine weitere Abscheidung von Nadeln; die nunmehr erhaltenen Fractionen schmolzen bei 164—165° ohne sichtbare Zersetzung, lösten sich in siedendem Wasser nur langsam, dagegen leicht in heissem Benzol und waren daher Hemipinsäureanhydrid. Nahezu 50%

[1] Dass die Hemipinsäure zwei verschiedene Krystallformen zeigt (v. Lang, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1867, S. 520), kommt hier nicht in Betracht, da diese beiden Modificationen sich durch den Krystallwassergehalt unterscheiden.

der Hemipinsäure waren in das Anhydrid übergegangen. Dass die Anhydridbildung beim Erhitzen für sich auf 140° eintritt, haben bereits Goldschmiedt und Ostersetzer[1] gezeigt.

Da die Möglichkeit vorlag, dass der Umwandlungspunkt der angenommenen Hemipinsäuremodificationen erst über dem Siedepunkt des Xylols liege, wurden ferner zwei zugeschmolzene Röhrchen von je 0·6 cm^3 Rauminhalt hergestellt, welche je 0·1 g bei 100° getrocknete und bei 160—162° schmelzende Hemipinsäure enthielten; die Röhrchen waren möglichst klein gewählt, damit beim Erhitzen die Spannung der Dissociationsproducte der Zersetzung kräftig entgegenwirke. Beide Röhrchen wurden in Ölbäder ganz eingetaucht. Das eine Röhrchen wurde in einem grossen Bad (mit ungefähr einem Liter Öl) langsam erhitzt, bis die Hemipinsäure bei 160—162° schmolz, herausgehoben, bis die Krystallisation begann, dann im Bade langsam erkalten gelassen. Der Röhreninhalt wurde dann mit Benzol verrieben; die ungelöste Hemipinsäure schmolz bei 159—162° unter Aufschäumen, das im Benzol gelöste Hemipinsäureanhydrid nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei 160—163° ohne Aufschäumen; dass es wirklich Anhydrid war, ergab sich auch aus der Schwerlöslichkeit in heissem Wasser. Das zweite Röhrchen wurde in einem kleinen Ölbad rasch erhitzt; die Hemipinsäure schmolz, als das Thermometer auf ungefähr 185° gestiegen war. Doch ist es nicht ausgeschlossen, dass das Thermometer und das Röhrchen verschiedene Temperatur hatten. Dann wurde das Röhrchen sofort aus dem Bade genommen und mit kaltem Wasser rasch abgekühlt. Der Inhalt wurde wie oben verarbeitet. Die ungelöste Hemipinsäure schmolz bei 156 bis 159°, das Anhydrid bei 163—164°. In beiden Fällen war ungefähr die Hälfte der Hemipinsäure in das Anhydrid übergegangen.

Für die Bildung einer hoch schmelzenden Modification hat sich bei keinem Versuch ein ausreichender Anhaltspunkt ergeben; ihre Existenz ist daher unwahrscheinlich, wenn auch die Möglichkeit zugegeben werden muss, dass sie sich schon während des Erkaltens umgelagert hat.

[1] Monatshefte für Chemie, 9, 768 (1888).

Wie sind nun die abweichenden Schmelzpunktsangaben zu erklären? Ich glaube diese Frage ausführlicher besprechen zu sollen, da ähnliche Umstände auch für die Schmelzpunkte anderer unter Zersetzung schmelzender Substanzen massgebend sind.

Der sogenannte Schmelzpunkt der Hemipinsäure ist in Wirklichkeit der Schmelzpunkt eines Gemisches derselben mit ihrem Anhydrid; das bei der Zersetzung gebildete Wasser kommt wohl erst in zweiter Linie in Betracht, da Goldschmiedt und Ostersetzer[1] in einer während des Versuches evacuirten Capillare den Schmelzpunkt nur um 3° höher fanden. Überdies ist die Erhöhung des Schmelzpunktes bei diesem Versuche zum Theil auf Rechnung des erleichterten Absublimirens des gebildeten Anhydrids, beziehungsweise der dadurch veränderten Zusammensetzung des Schmelzflusses zu setzen. Der Einfluss des Gehaltes an Hemipinsäureanhydrid auf den Schmelzpunkt ist aus folgendem Versuch ersichtlich. Als ich neben einander im selben Bade Hemipinsäure, Hemipinsäureanhydrid und ein Gemisch beider zu gleichen Theilen erhitzte, fand ich die Schmelzpunkte 160—163, 165—165½ und 155—159. Siebzehnstündiges Erhitzen auf 148—150° brachte dagegen Hemipinsäure nicht zum Schmelzen, obwohl der Rückstand dann in Benzol leicht löslich war und daher ausschliesslich aus dem Anhydrid bestand. Das Schmelzpunktsminimum kommt daher Gemischen zu, die etwa zu drei Vierteln aus Anhydrid bestehen (mit Berücksichtigung des Umstandes, dass die angewandte Hemipinsäure selbst beim Schmelzen ungefähr zur Hälfte dissociirt ist). Daraus ist zu schliessen, dass der Schmelzpunkt der unzersetzten Hemipinsäure höher liegt als der des Anhydrids.

Da die Zersetzung der Hemipinsäure schon bei 140° sehr erheblich ist, wird der Schmelzpunkt von der Dauer des Vorwärmens abhängig sein; er wird insbesondere in einem kleinen Heizbad höher gefunden werden als in einem ziemlich geräumigen Anschütz-Schultz'schen Apparat, da sich ersteres auch mit einer ganz kleinen Gasflamme nicht so lang-

[1] L. c. S. 769.

sam erhitzen lässt wie letzterer. Dieselbe Hemipinsäure, welche im Anschütz-Schultz'schen Apparat bei 160—162° schmolz, zeigte in einem kleinen Paraffinbad den Schmelzpunkt 166 bis 167°, obwohl bei Temperaturen von 159° an wiederholt die Flamme ganz entfernt wurde, bis das Thermometer zu sinken begann. Bezeichnend für den Einfluss des Vorwärmens sind die Versuche über die Zersetzung der Hemipinestersäuren, welche im Folgenden mitgetheilt werden; die β-Hemipinäthylestersäure z. B. (Schmelzpunkt 148°) schmilzt auch nach $6^1/_2$-stündigem Verweilen in einem auf 130° geheizten Luftbad, weil ein niedrig schmelzendes Gemisch von Estersäure und Anhydrid entsteht.

Bei meiner ersten Arbeit über Hemipinsäure[1] fand ich wiederholt Schmelzpunkte zwischen 175 und 179°, da ich damals ein kleines Becherglas mit wenig Schwefelsäure als Heizbad verwendete; den bisweilen gefundenen niedrigeren Werthen legte ich keine Bedeutung bei, da ich angesichts der vorliegenden Angaben darin nur einen Beweis für eine geringe Verunreinigung der Säure sah. Seitdem ich den Anschütz-Schultz'schen Apparat verwende, finde ich fast immer den niedrigeren Schmelzpunkt. Wahrscheinlich ist auch Perkin's Angabe 177—178° auf die Anwendung eines kleinen Heizbades zurückzuführen, umsomehr als er auch an einer von Prof. Goldschmiedt erhaltenen und aus Wasser umkrystallisirten Probe diesen Schmelzpunkt fand, während Goldschmiedt ebenfalls nach dem Umkrystallisiren aus Wasser stets 160 bis 161° beobachtete. Perkin erhielt den Schmelzpunkt 177 bis 178° bei »mässig raschem« Erhitzen und konnte bei langsamem Erhitzen den Schmelzpunkt bis 170° herabdrücken.

Ich glaube sonach, dass die hoch schmelzende Säure Perkin's mit der gewöhnlichen Hemipinsäure, welche bei langsamem Erhitzen den Schmelzpunkt 161° zeigt, identisch ist, zumal sie nach Perkin's Beschreibung sonst die gleichen Eigenschaften zeigt. Was die niedrig schmelzende Modification Perkin's anbelangt, so ist sie nach der Beschreibung von der gewöhnlichen etwas verschieden und könnte daher eine labile

[1] Monatshefte für Chemie, *3*, 351 (1882).

Modification sein, die wohl bei langsamem Erhitzen einen tieferen Schmelzpunkt als 160° zeigen würde. Wahrscheinlicher ist sie aber unreine Hemipinsäure gewesen; darauf deutet insbesondere das von Perkin hervorgehobene langsame Krystallisiren hin.

Vielleicht ist es zulässig, zur Erklärung der abweichenden Schmelzpunktsbeobachtungen auch die Annahme heranzuziehen, dass die Zersetzung der Hemipinsäure in der Nähe ihres Schmelzpunktes nicht blos von der Temperatur, sondern auch von anderen bisher nicht erkannten Umständen, etwa von einer Art Contactwirkung, abhängig ist. Wenn bisweilen während des Anheizens die Zersetzung der Hemipinsäure nicht in dem gewöhnlichen Masse eintritt, wird man einen höheren Schmelzpunkt finden müssen. Ein derartiges Verharren in einem labilen Zustand ist denkbar; es sei daran erinnert, dass nach Faraday[1] Krystalle von Soda, phosphorsaurem Natron oder Glaubersalz nicht verwittern, wenn sie vollständig unbeschädigt sind, dass dagegen an einer geritzten Stelle die Verwitterung rasch beginnt. Ich erwähne diese Möglichkeit hauptsächlich wegen der eingangs erwähnten bei 168° liegenden Schmelzpunkte, welche bei langsamem Erhitzen im Anschütz-Schultz'schen Apparat beobachtet wurden.

Der Krystallwassergehalt der Hemipinsäure ist offenbar ebenfalls von unbekannten Zufälligkeiten abhängig. Gewöhnlich findet man zwei Moleküle. Matthiessen und Foster[2] fanden jedoch $^1/_2$, 1 und $2^1/_2$ Moleküle. Eine Säure mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser ist auch von mir[3] erhalten worden. Krystallwasserbestimmungen von E. Schmidt und seinen Mitarbeitern[4] gaben ebenfalls Zahlen, welche den für zwei Moleküle Wasser berechneten Procentgehalt erheblich überschreiten (15% und 14·74% statt 13·74%), während anderseits je eine

[1] Lehmann, Molecularphysik, II. Bd., S. 52.

[2] Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1867, S. 520.

[3] Monatshefte für Chemie, *3*, 376 (1882).

[4] Archiv der Pharmacie, *228*, 59, 234 (1890).

der Bestimmungen von Goldschmiedt und Ostersetzer[1] und von E. Schmidt und Schilbach[2] nur ungefähr 12·1%, endlich zwei Bestimmungen der letztgenannten Autoren nur ungefähr $1^1/_2$ % lieferten. Die wasserfreie Säure von Perkin ist schon früher erwähnt worden.

In Amylalkohol und Eisessig ist die Hemipinsäure leicht löslich. 1 Theil Säure braucht mehr als 2000 Theile siedendes Benzol zur Lösung.

Das nach Anderson[3] dargestellte saure Kalisalz ist entgegen seiner Angabe in Alkohol schwer löslich.

II. Methylester der Hemipinsäure.

Vor längerer Zeit[4] habe ich mitgetheilt, dass man durch Oxydation des Opiansäuremethylesters die α-Hemipinmethylestersäure vom Schmelzpunkt 121°, durch Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf Hemipinsäure die β-Hemipinmethylestersäure vom Schmelzpunkt 137° erhält. Erstere gibt in wässeriger Lösung eine Eisenreaction, letztere nicht. Seither habe ich weitere Versuche über die Methylester der Hemipinsäure ausgeführt, die im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

A. Oxydation des Opiansäuremethylesters vom Schmelzpunkt 84°.

Die von mir angegebene Darstellungsmethode für die α-Hemipinmethylestersäure gab unsichere Ausbeuten, da der Opiansäureester in Wasser wenig löslich ist, während das Oxydationsproduct als Kalisalz in Lösung geht; das Kaliumpermanganat verbrennt daher trotz der Gegenwart des noch nicht oxydirten Opiansäureesters einen Theil des sauren Hemipinsäureesters und das hiebei entstehende Alkalicarbonat wirkt auf die Ester verseifend. Dieser Übelstand wird durch Anwendung einer Lösung in verdünntem Methylalkohol nahezu vermieden, da hiedurch die Löslichkeit des Opiansäureesters erhöht

[1] Monatshefte für Chemie, *9*, 770 (1888).

[2] Archiv der Pharmacie, *225*, 169, 172 (1887).

[3] Annalen der Chemie und Pharmacie, *86*, 194 (1853).

[4] Monatshefte für Chemie, *3*, 359–367 (1882).

wird; der Methylalkohol wird bekanntlich durch Kaliumpermanganat wenig angegriffen.

Eine heisse Lösung von 5 *g* Opiansäuremethylester[1] in 10 *cm*³ Methylalkohol wurde unter fleissigem Umschütteln in 100 *cm*³ heisses Wasser gegossen und dann rasch unter fortwährendem Schütteln mit einer siedenden Lösung von 3 *g* Kaliumpermanganat in 250 *cm*³ Wasser versetzt. Es trat rasch völlige Entfärbung ein. Das abgeschiedene Manganperoxydhydrat gab an Alkohol keine erhebliche Menge organischer Substanz ab. Die neutrale Lösung schied beim Erkalten unveränderten Opiansäureester aus; eine weitere Menge davon krystallisirte nach dem Einengen. Die Lösung wurde schliesslich auf ein kleines Volum eingedampft und dann angesäuert. Die hiedurch aus dem Kalisalz in Freiheit gesetzte α-Hemipinmethylestersäure fiel zum grösseren Theil heraus; der Rest nebst der daneben vorhandenen Hemipinsäure wurde der Mutterlauge durch Äther entzogen.

Ausbeute: 2·5 *g* α-Hemipinmethylestersäure, daneben 1·35 *g* unveränderter Opiansäureester und 0·8 *g* Hemipinsäure.

Die Ausbeute lässt sich durch Vermehrung des Kaliumpermanganats und des Wassers jedenfalls wesentlich verbessern (vergleiche die im Folgenden mitgetheilte Oxydation des Opiansäureäthylesters).

B. Oxydation des Opiansäuremethyl-ψ-Esters.

Als Opiansäuremethyl-ψ-Ester in gleicher Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt wurde, trat völlige Verseifung ein; ein kleiner Theil der gebildeten Opiansäure wurde zu Hemipinsäure oxydirt. Die Opiansäure war in der Lösung theils als freie Säure, theils als Kalisalz enthalten.

Um die verseifende Einwirkung des Wassers zu verhüten, wurde die heisse Lösung von 2·2 *g* ψ-Ester in 100 *cm*³ Methylalkohol mit einer heissen Lösung von 1·5 *g* Kaliumpermanganat in 100 *cm*³ Wasser versetzt. Aber auch bei diesem

[1] Das früher (Monatshefte für Chemie, *3*, 358 [1882]) mitgetheilte Axenverhältniss dieses Esters ist von Herrn Hofrath v. Lang nachträglich corrigirt worden (diese Sitzungsberichte, *102*, II. a, 876 [1893]); es soll heissen $a:b:c = 1{\cdot}4863 : 1 : 2{\cdot}0356$. η bleibt 92° 6′.

Versuche konnte die Bildung einer Hemipinmethylestersäure nicht mit Sicherheit constatirt werden. Beim Eindampfen der vom Manganperoxydhydrat abfiltrirten Lösung schied sich Opiansäure ab. Beim Ansäuern der stark eingeengten Mutterlauge fiel ebenfalls Opiansäure aus. Äther entzog dem erhaltenen Filtrat ein Gemenge, aus dem nur Opiansäure und Hemipinsäure isolirt werden konnten.

C. **Einwirkung von Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid.**

Wasserfreie (bei 100° getrocknete) Hemipinsäure bleibt bei zweistündigem Kochen ihrer methylalkoholischen Lösung unverändert.

Hemipinsäure wurde durch halbstündiges Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 190° in das Anhydrid übergeführt und letzteres mit der zwanzigfachen Menge Methylalkohol zwei Stunden gekocht. Ob die Kochdauer abgekürzt werden kann, ist nicht untersucht worden. Die Lösung wurde stark eingeengt und mit wenig Wasser versetzt. Es krystallisirte α-Hemipinmethylestersäure in reichlicher Menge aus, die ohne weitere Reinigung im Krystallwasser bei 93—98°, entwässert bei 120 bis 121°, nach dem Umkrystallisiren bei 121—122° schmolz und mit Eisenchlorid Gelbfärbung und Trübung gab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Mutterlauge gab beim Eindampfen Fractionen, die niedrig und unscharf schmolzen. Aus denselben konnte etwas Hemipinsäure, α-Hemipinmethylestersäure und eine Fraction vom Schmelzpunkt 114—128° isolirt werden; letztere gab mit Eisenchlorid nur eine ganz unbedeutende Trübung, mit Bleiacetat keine Reaction und könnte daher unreine β-Hemipinmethylestersäure gewesen sein. Zur weiteren Reinigung war die aus 8 *g* Hemipinsäure erhaltene Menge zu gering.

D. **Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf Hemipinsäure.**

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf Hemipinsäure hatte mir früher zur Darstellung der β-Hemipinmethylestersäure gedient. Seither habe ich bei der Ein-

wirkung von Chlorwasserstoff und Äthylalkohol auf Hemipinsäure neben saurem Ester auch den neutralen Äthylester erhalten.[1] Eine genauere Prüfung der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf Hemipinsäure hat nunmehr ergeben, dass auch bei dieser Reaction neben der β-Estersäure neutraler Hemipinsäuremethylester und überdies α-Hemipinmethylestersäure entstehen. Die Mengenverhältnisse wechseln je nach den Versuchsbedingungen.

Erster Versuch. 5 *g* getrocknete Hemipinsäure wurden mit 50 *cm*³ Methylalkohol übergossen, zum Sieden erhitzt und unter fortdauerndem Erwärmen 10 Minuten Chlorwasserstoffgas eingeleitet, dann stark eingedampft, mit Wasser verdünnt und in die Kälte gestellt. Das Auskrystallisirende war β-Hemipinmethylestersäure, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Äther bei 136—137° schmolz und keine Eisenreaction gab.

Durch weiteres Eindampfen wurde eine ganz unscharf schmelzende Krystallisation erhalten, welche mit den aus der Mutterlauge durch Ausschütteln mit Äther gewonnenen Substanzen vereinigt wurde. Dieses Gemisch wurde mit vierprocentiger Kalilauge und Äther geschüttelt, dann die kalische Lösung ein zweitesmal mit Äther behandelt, um ihr den in Wasser etwas löslichen Neutralester möglichst vollständig zu entziehen. Die ätherischen Lösungen enthielten dann nur den neutralen Hemipinsäuremethylester, welcher im folgenden Abschnitt beschrieben ist.

Die kalische Lösung wurde mit Salzsäure fractionirt gefällt und nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Krystalle mit Äther ausgeschüttelt, dann der Ätherrückstand aus Wasser umkrystallisirt. Alle Fractionen schmolzen sehr unscharf. Da sonach die fractionirte Fällung aus alkalischer Lösung und das Umkrystallisiren aus Wasser zur Trennung der Hemipinsäure und ihrer Estersäuren nicht geeignet war, wurden die Fractionen wieder vereinigt und mit Benzol ausgekocht. Hemipinsäure blieb ungelöst. Aus der Benzollösung krystallisirte nach starkem Einengen β-Hemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt 133—135°). Die Mutterlauge wurde mit Petroläther fractionirt

[1] Monatshefte für Chemie, *11*, 539 (1890).

gefällt; sie ergab dabei sehr geringe Mengen Hemipinsäure (Schmelzpunkt 146—160°, mit Eisenchlorid und Bleiacetat Niederschläge) und sehr unscharf um 100° schmelzende Fractionen, welche mit analogen Fractionen vom zweiten Versuch vereinigt wurden und wahrscheinlich Gemische der beiden Estersäuren mit etwas Hemipinsäure waren.

Ausbeute: 1·6 *g* β-Methylestersäure, 0·2 *g* Mischfractionen, 0·1 *g* neutraler Ester, $2^1/_4$ *g* Hemipinsäure.

Zweiter Versuch. 4 *g* getrocknete Hemipinsäure wurden mit 40 *cm*³ Methylalkohol zum Sieden erhitzt und unter fortdauerndem Erhitzen zwei Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wurde dann über Nacht stehen gelassen und hierauf ohne vorhergehendes Eindampfen mit Wasser gefällt; der Rest der organischen Substanz wurde dem Filtrat durch Äther entzogen. Das Umkrystallisiren aus Wasser gab kein befriedigendes Resultat.

Alle Fractionen wurden daher wieder vereinigt und mit Äther und verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der Äther nahm neutralen Hemipinsäuremethylester in reichlicher Menge auf.

Aus der kalischen Lösung wurde durch Ansäuern etwas β-Hemipinmethylestersäure gefällt. Die aus dem Filtrat durch Ausschütteln mit Äther gewonnene organische Substanz wurde mit Benzol ausgekocht, wobei Hemipinsäure ungelöst blieb; ein kleiner Theil derselben ging in Lösung, schied sich aber beim Erkalten ab. Nach starkem Abdestilliren krystallisirt aus der Benzollösung β-Hemipinmethylestersäure. Die Mutterlauge gab beim Fällen mit Petroläther niedrig schmelzende Gemische, aus denen sich durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser eine erhebliche Menge (nahezu 50% des Gemisches) von α-Hemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt nicht getrocknet 93—96°, im Vacuum getrocknet 116—117°) gewinnen liess. Die Entwirrung des geringen Restes gelang nicht; wahrscheinlich war er ein Gemisch der beiden Estersäuren.

Ausbeute: 1·60 *g* β-Hemipinmethylestersäure, 0·22 *g* α-Hemipinmethylestersäure, 0·28 *g* Mischfractionen, 1·31 *g* neutraler Ester, 0·11 *g* Hemipinsäure.

Dritter Versuch. In die siedende Lösung von 3 *g* Hemipinsäure in 50 *cm*³ Methylalkohol wurde vier Stunden Chlor-

Wasserstoff eingeleitet; die Lösung wurde dann über Nacht stehen gelassen und hierauf am Wasserbade verdampft. Der zurückbleibende Syrup wurde in Äther gelöst und mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der Äther enthielt wieder neutralen Hemipinsäuremethylester. Die kalische Lösung schied beim Ansäuern ein Gemisch von α-Hemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt nicht getrocknet unter 100°, im Vacuum getrocknet 115 bis 116°) und Hemipinsäure aus; zur Trennung der beiden Körper diente wieder Benzol. Die im sauren Filtrat enthaltenen organischen Substanzen wurden durch Äther ausgezogen und mit Benzol getrennt. Man erhielt dabei Hemipinsäure, β-Hemipinmethylestersäure und niedrig schmelzende Fractionen, welche wahrscheinlich die beiden Estersäuren enthielten.

Ausbeute: 0·35 *g* β-Hemipinmethylestersäure, 0·35 *g* α-Hemipinmethylestersäure, 0·27 *g* Mischfractionen, 1·30 *g* neutraler Ester, 0·55 *g* Hemipinsäure.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die drei Versuche:

Versuchsnummer	1	2	3
Cubikcentimeter Methylalkohol für 1 *g* Hemipinsäure	10	10	17
Dauer des Chlorwasserstoffeinleitens in Stunden	1/6	2	4
Dauer des Stehens der Lösung nach dem Einleiten	0	über Nacht	über Nacht
Die Lösung wurde vor dem Aufarbeiten eingedampft	stark	nicht	völlig

Für 100 Theile angewandter Hemipinsäure wurden erhalten:

β-Hemipinmethylestersäure	32	40	12 Theile,
α-Hemipinmethylestersäure	—	5½	12 »
Mischfractionen (wahrscheinlich aus den beiden Estersäuren bestehend)	4	7	9 »
Neutraler Hemipinsäuremethylester	2	33	43 »
Hemipinsäure	45	3	18 »

Daraus ergibt sich, dass die β-Estersäure das erste Einwirkungsproduct bei der Behandlung der Hemipinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff ist. Bei länger fortgesetzter Einwirkung wird sie in den neutralen Ester verwandelt. Die α-Estersäure endlich entsteht durch die fortgesetzte Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf den neutralen Ester. Dass diese Reaction wirklich stattfindet, wird im Folgenden unter *G.* gezeigt werden. Dass beim dritten Versuche die Menge der nicht esterificirten Hemipinsäure grösser war als beim zweiten, scheint darauf hinzudeuten, dass besonders das Eindampfen der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung auf die gebildeten Ester verseifend wirkt.[1] Bei allen Versuchen kann übrigens ein Theil der gefundenen Hemipinsäure durch die Einwirkung von Kalilauge auf die Estersäuren während des Aufarbeitens gebildet worden sein.

E. Neutraler Hemipinsäuremethylester.

Der bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf Hemipinsäure erhaltene, bisher nicht beschriebene neutrale Ester wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser zuerst meist als milchige Trübung abgeschieden und krystallisirt dann in Nadeln. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung lassen sich beim Erkalten messbare Tafeln erhalten. Herr Dr. R. Köchlin, welcher die Güte hatte, dieselben in der mineralogisch-petrographischen Abtheilung des k. k. naturhistorischen Hofmuseums zu messen, theilt mir darüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.
Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1{\cdot}1377 : 1 : x,$$
$$\beta = 85° 33'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100)$$
$$c = (001)$$
$$m = (110)$$

[1] Vergleiche dazu auch Sapper, Annalen der Chemie, *211*, 208 (1882).

Winkel:

$$ac = 85°33'$$
$$am = 48\ 36$$
$$cm = 87\ \ 3^1/_2{}'.$$

Die Substanz schmilzt bei 61—62° und ist entsprechend der Formel $C_{12}H_{14}O_6$ zusammengesetzt.

0·2127 *g* lufttrockene Substanz erlitten im Vacuum keinen Gewichtsverlust und lieferten bei der Verbrennung über Bleichromat 0·4402 *g* CO_2 und 0·0988 *g* H_2O.

		Berechnet	Gefunden
C_{12}	144·036	56·69%	56·45%
H_{14}	14·045	5·53	5·18
O_6	96·000	—	—
	254·081		

Unter einem Druck von 16·5 *mm* destillirt der Ester unzersetzt bei 207° uncorr. (212° corr.). Dass das bei 61—62° schmelzende Destillat nicht etwa aus Veratrumsäuremethylester bestand, wurde durch Verseifung einer Probe bewiesen. Die erhaltene Säure schmolz bei 160—163°, war in Wasser leicht löslich und gab mit Eisenchlorid und Bleiacetat die Reactionen der Hemipinsäure.

Der neutrale Ester wird auch bei der Einwirkung von Methyljodid und Methylalkohol auf saures Kaliumhemipinat erhalten (siehe *F.*).

F. **Einwirkung von Methyljodid auf saures Kaliumhemipinat.**

9·2 *g* bei 100° getrocknetes saures Kalisalz (entsprechend 7·9 *g* wasserfreier Hemipinsäure) wurden mit 4 cm^3 Jodmethyl (nach der Gleichung $C_{10}H_9KO_6 + CH_3J = C_{10}H_9(CH_3)O_6 + KJ$ waren $2^1/_4$ cm^3 nöthig) und 50 cm^3 Methylalkohol in zwei Röhren zehn Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand dann aus weissen Krystallen und einer von Jod schwach gefärbten Flüssigkeit. Es wurde Wasser bis zur Lösung der Krystalle hinzugefügt und mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Dieser Flüssigkeit entzog Äther neutralen Hemipinsäuremethylester, welcher bei 61—62° schmolz und beim Ver-

seifen Hemipinsäure lieferte. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch ein mit Kaliumsulfat verunreinigtes Gemenge von α-Hemipinmethylestersäure und Hemipinsäure ausgefällt wurde; die Estersäure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten. Dem Filtrat wurde der Rest der organischen Substanzen nach Zusatz von schwefeliger Säure durch Äther entzogen. Der Ätherrückstand wurde mit Benzol ausgekocht, wobei Hemipinsäure ungelöst blieb. Aus der Benzollösung krystallisirte zuerst β-Hemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt 133—135°, keine Reaction mit Eisenchlorid oder Bleiacetat), dann Gemische der beiden Estersäuren, die nicht weiter aufgearbeitet wurden.

Ausbeute: 1·01 *g* neutraler Hemipinsäuremethylester, 1·35 *g* α-Hemipinmethylestersäure, 0·42 *g* β-Hemipinmethylestersäure, 1·83 *g* Gemische der beiden Estersäuren (wahrscheinlich vorwiegend α-Estersäure), 3·33 *g* Hemipinsäure.

G. Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf neutralen Hemipinsäuremethylester.

In die siedende Lösung von 2·12 *g* neutralem Methylester in 20 *cm*³ Methylalkohol wurde zwei Stunden Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dann wurde am Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Äther und Kalilauge gelöst. Der Äther enthielt 1·53 *g* unveränderten Neutralester; die kalische Lösung gab nach dem Ansäuern an Äther ein Gemisch ab, aus dem durch Benzol Hemipinsäure (0·03 *g*) und α-Hemipinmethylestersäure isolirt werden konnten. Letztere schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser im getrockneten Zustand bei 116—117° und wog nach der Reinigung 0·12 *g*. Doch waren jedenfalls noch erhebliche Mengen davon in den Nebenfractionen. β-Estersäure konnte nicht isolirt werden, doch ist die Bildung kleiner Mengen nicht ausgeschlossen.

H. Verseifung des neutralen Hemipinsäuremethylesters mit Kalilauge.

1·52 *g* neutraler Methylester wurden mit 50 *cm*³ Methylalkohol und 6·1 *cm*³ Kalilauge (enthaltend 0·347 *g* KHO, während nach der Gleichung $C_{12}H_{14}O_6 + KHO = C_{11}H_{11}O_6K + CH_4O$

0·335 *g* erforderlich waren) $3^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und angesäuert. Es krystallisirte wesentlich α-Hemipinmethylestersäure aus, die im Krystallwasser unter 100°, getrocknet bei 116—118° schmolz, aber noch mit etwas Neutralester verunreinigt war; nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmolz sie getrocknet bei 121°. Aus dem Filtrat wurde mittelst Äther ein Gemisch von α-Estersäure und Hemipinsäure ausgezogen.

Ausbeute: 1·27 *g* α-Estersäure, 0·03 *g* Neutralester, 0·03 *g* Hemipinsäure.

I. α-Hemipinmethylestersäure.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht nach den mitgetheilten Versuchen am bequemsten durch Einwirkung von Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid. Ausserdem lässt er sich, und zwar ohne merkliche Beimengung des Isomeren, durch Verseifung des neutralen Hemipinsäuremethylesters und durch Oxydation des Opiansäuremethylesters erhalten. Bei anderen Reactionen entsteht er neben dem Isomeren.

Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung der α-Estersäure Gelbfärbung und milchige Trübung, bleibt jedoch im durchfallenden Licht nahezu durchsichtig und geht fast unverändert durch Papierfilter; im auffallenden Licht erscheinen nicht zu verdünnte Lösungen nahezu undurchsichtig und grün fluorescirend. Die Beschreibung »hellgelbbrauner Niederschlag« meiner ersten Mittheilung ist ungenau. In alkoholischer Lösung entsteht mit Eisenchlorid ebenfalls eine Gelbfärbung (stärker als in Alkohol allein), aber keine Trübung.

Die Elemente der Krystallform sind von Herrn Hofrath v. Lang neu berechnet worden;[1] die Resultate sind:

$$a : b : c = 0{\cdot}9105 : 1 : 1{\cdot}0269$$
$$\xi = 112°27'$$
$$\eta = 102\ \ 2$$
$$\zeta = \ 84\ 32$$

[1] Sitzungsberichte der Wiener Akademie, *102*, II. a, 871 (1893).

Aus der concentrirten methylalkoholischen Lösung durch wenig Wasser gefällt, enthält die Estersäure 1 Molekül Krystallwasser.

0·9668 und 0·4529 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0685 und 0·0322 *g* oder 7·09 und 7·11%. Für $C_{11}H_{12}O_6 \cdot H_2O$ berechnen sich 6·98%.

Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz enthält häufig etwas mehr Wasser, als der Formel $C_{11}H_{12}O_6 \cdot H_2O$ entspricht, wie dies auch bei meinen früheren Analysen[1] der Fall war. Vielleicht ist sie in diesem Fall mit geringen Mengen des Hydrats $C_{11}H_{12}O_6 \cdot 1^1/_2 H_2O$ verunreinigt.

0·3391 und 0·5309 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0243 und 0·0391 *g* oder 7·17 und 7·37%.

Dass die α-Estersäure beim Erhitzen auf 200° in Hemipinsäureanhydrid übergeht, habe ich bereits früher[2] mitgetheilt. Die Zersetzung findet in geringem Masse schon bei 100° statt. Als ich 0·8983 *g* wasserfreie Substanz weiter im Wassertrockenschrank auf 100° erhitzte, fand ich nach je zwei Stunden Gewichtsabnahmen von 0·8, 0·5, 0·7 und 0·9 *mg*, zusammen 2·9 *mg* in acht Stunden. Aus diesem Gewichtsverlust ergibt sich die Menge der zersetzten Substanz zu 21·7 *mg* oder 2·4%. Dass die Gewichtsabnahme wirklich auf die Abspaltung von Methylalkohol bezogen werden darf, ergibt sich aus folgendem Versuch:

Eine kleine Menge bei 121° schmelzender Substanz zeigte nach zehnstündigem Erhitzen auf 100° den Schmelzpunkt 118 bis 120°, nach 35 Stunden 113—126°, nach 187 Stunden 116 bis 143°. Die wässerige Lösung des Rückstandes gab nunmehr mit Eisenchlorid und Bleiacetat die Reactionen der Hemipinsäure. Es hat also theilweise Spaltung in Hemipinsäureanhydrid und Methylalkohol stattgefunden.

Beim anhaltenden Kochen mit Wasser erleidet die Estersäure geringe Verseifung, wie ich das schon früher bei der Äthylestersäure gefunden habe.[3]

[1] Monatshefte für Chemie, *3*, 363 (1882).

[2] Monatshefte für Chemie, *3*, 367 (1882).

[3] Monatshefte für Chemie, *11*, 542 (1890).

Ein Gewichtstheil der Estersäure $C_{11}H_{12}O_6 . H_2O$ braucht bei $20^1/_2°$ 457 Theile Wasser zur Lösung, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht.

94·7 cm^3 der durch Abkühlung bereiteten, bei $20^1/_2°$ gesättigten Lösung ($d_4^{20·5} = 0·9986$) gaben 0·1921 g bei 100° getrockneten Rückstand.

Die Löslichkeit in Wasser bei Siedehitze ist ungefähr 1:50.

Das Silbersalz der Estersäure wurde durch dreiviertelstündiges Kochen der Lösung von einem Theil Estersäure in 250 Theilen Wasser mit einem kleinen Überschuss (0·55 Theilen) von Silberoxyd, Abfiltriren des Silberüberschusses und Eindampfen zur Trockene, wobei geringe Graufärbung eintritt, erhalten. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser steigt nicht oder nicht erheblich mit der Temperatur; denn eine concentrirte heisse Lösung scheidet beim Erkalten nichts ab. Wohl aber scheiden sich während des Eindampfens selbst krystallinische Krusten ab.

Das so erhaltene grauweisse Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Durch Alkohol wird die wässerige Lösung getrübt; nach einiger Zeit setzen sich aus mikroskopischen Krystallen bestehende Flocken ab. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich das Salz bei ungefähr 215°. Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Äther lässt sich daraus die α-Hemipinmethylestersäure wiedergewinnen; sie schmolz nach einmaliger Reinigung (durch Fällung der methylalkoholischen Lösung mit Wasser) bei 119—121°.

Die Zusammensetzung des Silbersalzes entspricht der Formel $C_{11}H_{11}AgO_6$.

0·2419 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·0765 g Ag.

		Berechnet	Gefunden
C_{11}	132·033	—	—
H_{11}	11·035	—	—
Ag	107·938	31·11%	31·62%
O_6	96·000	—	—
	347·006		

Wird bei der Darstellung zu lange gekocht, so bilden sich erhebliche Mengen von hemipinsaurem Silber. Bei Anwendung von 4·8 *g* Estersäure, 1920 *cm*³ Wasser, 3 *g* Ag_2O und dreistündigem Kochen enthielt das Product 33·3% Silber, entsprechend einem Gehalt von 12% neutralem Silberhemipinat; ausserdem konnten dem ungelösten Silberoxyd 0·03 *g* Hemipinsäure durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Äther entzogen werden. Etwa 8% der Estersäure waren verseift worden.

K. Zersetzung des α-hemipinmethylestersauren Silbers beim Erhitzen.

Durch Kohlensäurespaltung sollte aus der α-Hemipinmethylestersäure $C_6H_2(COOH)(COOCH_3)(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)$ der Methylester der benachbarten Brenzcatechindimethyläthercarbonsäure entstehen. Frühere Versuche in dieser Richtung[1] blieben erfolglos. Auch beim Erhitzen des α-hemipinmethylestersauren Silbers verläuft die Reaction in anderer Weise.

a) Erhitzen auf 100°.

Bei zehnstündigem Erhitzen auf 100° bleibt das Silbersalz unverändert; denn beim nachfolgenden Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Äther erhielt man α-Hemipinmethylestersäure, die ohne weitere Reinigung bei 116—118° schmolz.

b) Erhitzen auf 130°.

0·5 *g* Silbersalz wurden zwei Stunden in einem V. Meyer'schen Xylolbad auf die constante Temperatur 130° erhitzt. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und ziemlich erschöpfend ausgeäthert. Dabei ging fast alles in Lösung, wodurch die Abwesenheit erheblicher Mengen von metallischem Silber bewiesen ist. Der Ätherrückstand wurde aus Wasser umkrystallisirt. Die erste Fraction bestand aus α-Hemipinmethylestersäure und wenig Hemipinsäure, welche durch Benzol getrennt wurden. Die Estersäure schmolz getrocknet bei 118—119° und gab mit Eisenchlorid milchige

[1] Monatshefte für Chemie, 3, 367 ff. (1882).

Trübung. Die folgenden Fractionen waren wesentlich Hemipinsäure.

Ausbeute: 0·14 *g* Estersäure, 0·17 *g* Hemipinsäure; letztere war im ursprünglichen Reactionsproduct wahrscheinlich als Anhydrid und als Silbersalz vorhanden. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2C_6H_2(OCH_3)_2(COOCH_3)(COOAg) = C_6H_2(OCH_3)_2(COOAg)_2 + C_6H_2(OCH_3)_2(CO)_2O + (CH_3)_2O.$$

c) Erhitzen auf 200°.

Bei 200° zersetzt sich das Silbersalz allerdings theilweise unter Kohlensäureabspaltung; allein dabei entsteht statt des erwarteten benachbarten Dimethoxylbenzoësäureesters Veratrumsäureester. Der Versuch wurde sowohl bei gewöhnlichem, als auch bei vermindertem Druck ausgeführt.

Als 2·6 *g* Silbersalz in einer Eprouvette im Wasserstoffstrom erhitzt wurden, trat bei 170° Dunkelfärbung, bei 190° Schmelzen unter Gasentbindung ein. Nun wurde die Temperatur auf 190—200° erhalten. Nach 20 Minuten war die Kohlensäureentwicklung grösstentheils beendet. Nach weiteren 25 Minuten wurde das Erhitzen unterbrochen und das Reactionsproduct mit Alkohol ausgezogen. Nach Zusatz von Wasser krystallisirte aus der alkoholischen Lösung eine bei 141½ bis 143° schmelzende Estersäure, welche mit Eisenchlorid eine Trübung gab und bei der Verseifung in Hemipinsäure überging; letztere wurde durch ihre Reactionen, die Überführung in das Anhydrid und die Metallbestimmmung in ihrem Silbersalz (gefunden 48·91%, berechnet für $C_{10}H_8Ag_2O_6$ 49·07%) identificirt. Die Estersäure war daher α-Hemipinäthylestersäure und war jedenfalls durch die Einwirkung des Alkohols auf das im Reactionsproduct enthaltene Hemipinsäureanhydrid gebildet worden. Es gelang übrigens, aus dem Reactionsproduct das Hemipinsäureanhydrid selbst zu isoliren, als bei einem zweiten Versuch nicht mit Alkohol, sondern mit Benzol ausgekocht wurde; das Anhydrid krystallisirte beim Concentriren der Lösung zuerst aus.

Die trübe, von der Estersäure abfiltrirte weingeistige Lösung wurde verdampft und mit Kalilauge verseift. Das

erhaltene Säuregemisch wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in Hemipinsäure und eine in Nadeln krystallisirende, schwer lösliche Säure vom Schmelzpunkt 177—178½, also Veratrumsäure, zerlegt. Um den Nachweis zu führen, dass wirklich Veratrumsäure und nicht etwa die andere, bisher unbekannte Carbonsäure des Brenzcatechindimethyläthers vorlag, wurde sie mit Kali verschmolzen. Neben unzersetzter Veratrumsäure wurde Protocatechusäure erhalten. Letztere schmolz nach wiederholtem Auskochen mit Benzol bei 188 bis 191°, gab die bekannten Reactionen der Protocatechusäure mit Eisenchlorid und Natriumcarbonat, ferner mit Bleiacetat einen in Essigsäure löslichen Niederschlag und reducirte ammoniakalische Silberlösung (schon in der Kälte), aber nicht Fehling'sche Lösung. Nach dem Auflösen in Wasser und Verdunsten zeigte die Säure den der Protocatechusäure zukommenden Krystallwassergehalt.

0·0539 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0058 *g* Wasser oder 10·8% (berechnet für $C_7H_6O_4 . H_2O$ 10·47%).

Brenzcatechin-*o*-Carbonsäure, welche eine blaue Eisenreaction gibt, war nicht gebildet worden. Brenzcatechin, welches aus dieser durch Kohlensäureabspaltung hätte entstehen können, war ebenfalls nicht nachweisbar; denn auch die unreinen Fractionen aus den Benzolauszügen reducirten Fehling'sche Lösung nicht.

Die Zersetzung im Vacuum bei 200° wurde in einem Fractionirkölbchen mit Vorlage ausgeführt; der Druck war 21 *mm*. Als die Temperatur des Ölbades 170° erreicht hatte, zeigte sich ein Sublimat; als die Temperatur des Bades zehn Minuten auf 200° gehalten worden war, begann ein fast farbloses, beim Erkalten vollständig erstarrendes Öl überzudestilliren, während der Inhalt des Kölbchens stark schäumte. Nach weiteren 32 Minuten hörte das Schäumen auf; das Erhitzen wurde dann unterbrochen.

Das Destillat wurde mit weingeistiger Kalilauge verseift und die erhaltene Säure aus Wasser umkrystallisirt. Es wurden erhalten Veratrumsäure (Schmelzpunkt 176—178°), wenig

Hemipinsäure und geringe Mengen niedrig schmelzender Gemische.

Um die Überführung der Veratrumsäure in Protocatechusäure mittelst einer Reaction auszuführen, die dem Verdacht einer Umlagerung noch weniger ausgesetzt ist als die Kalischmelze, habe ich eine Probe mit einem Überschuss von Phosphorpentachlorid in einer Eprouvette erhitzt und das Reactionsproduct mit Wasser behandelt; ausser unveränderter Veratrumsäure wurde eine bei 151—183° schmelzende Säure mit grüner Eisenreaction erhalten, also wohl Protocatechusäure, die noch mit Veratrumsäure oder Vanillinsäuren verunreinigt war.

Die niedrig schmelzenden Gemische (0·06 *g*, Schmelzpunkt 120—150°) wurden ebenso mit Phosphorpentachlorid behandelt. Dabei wurde eine Säure mit blauer Eisenreaction erhalten, die aber nicht Brenzcatechin-*o*-Carbonsäure gewesen sein kann. Denn beim Erhitzen am Sandbad verschwand die blaue Eisenreaction allmälig, ohne in eine grüne überzugehen, wie es bei der genannten Säure in Folge Bildung von Brenzcatechin hätte eintreten müssen. Wahrscheinlich bestanden die nicht entwirrten Gemische ebenfalls aus Veratrumsäure und Hemipinsäure; letztere lieferte mit Phosphorpentachlorid[1] Methylnorhemipinsäure (blaue Eisenreaction), die dann beim Erhitzen in *i*-Vanillinsäure überging.

Dem Destillationsrückstande liessen sich durch (nicht erschöpfendes) Behandeln mit Äther und Kalilauge geringe Mengen Neutralester (der Veratrumsäure und einer Säure mit schmutzigvioletter Eisenreaction) und Hemipinsäure, die wahrscheinlich als Anhydrid, vielleicht auch zum kleinen Theile als Silbersalz vorhanden war, entziehen. Dann wurde er mit Benzol ausgekocht, wobei metallisches Silber und unreines hemipinsaures Silber ungelöst blieben; der Abdampfrückstand der Benzollösung gab an Kalilauge Hemipinsäure ab, während ein amorpher, in Wasser, Kali und Äther unlöslicher Körper zurückblieb.

[1] Vergl. Freund und Horst, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *27*, 333 (1894).

Ausbeute aus 2·1 *g* Silbersalz: 0·29 *g* Veratrumsäure, 0·25 *g* Hemipinsäure, 0·16 *g* amorphe Producte.

Die bei diesen Versuchen erhaltene Veratrumsäure gibt mit sehr verdünntem Eisenchlorid in wässeriger Lösung eine Gelbfärbung. Da dies in der Literatur nicht angegeben ist (man legt ja auf gelbe Eisenreactionen überhaupt keinen Werth), habe ich mich davon überzeugt, dass auch Veratrumsäure aus Methylquercetin, die ich Herrn Dr. J. Herzig verdanke, die gleiche Reaction gibt. Die Probe wurde vorher aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und schmolz dann bei $177^1/_2$—179°.

Die Zersetzung des α-hemipinmethylestersauren Silbers verläuft also bei 200° zum Theil wie bei 130°;[1] ein anderer Theil geht nach der Gleichung

$$C_6H_2(OCH_3)_2(COOCH_3)(COOAg)+H = \\ = C_6H_3(OCH_3)_2(COOCH_3)+CO_2+Ag$$

unter gleichzeitiger Umlagerung in Veratrumsäureester über, wobei der Wasserstoff auf Kosten eines Theiles der Substanz unter Bildung amorpher Nebenproducte geliefert wird. Die Bildung des Veratrumsäureesters bietet keinen genügenden Grund, der α-Hemipinmethylestersäure eine andere Structurformel zuzuschreiben, da die Annahme einer Umlagerung keineswegs unwahrscheinlich ist. Man braucht dabei gar nicht an die bekannte Umlagerung des salicylsauren Kali in basisch *p*-oxybenzoësaures Salz bei 210° zu denken. Es genügt im vorliegenden Fall, eine Wanderung des Methyls unter gleichzeitiger Abspaltung des früher esterificirten Carboxyls anzunehmen. Dass das Methyl bei hoher Temperatur sehr lose gebunden ist, geht aus der Zersetzung bei 130° hervor. Wenn aber das Methyl nicht mehr haftet, ist dann jedenfalls die Abspaltung des mittelständigen Carboxyls zu erwarten.

[1] Nur scheint auch das Silberhemipinat zum Theil in Hemipinsäureanhydrid überzugehen, da letzteres überwiegt. Die bei noch höherer Temperatur (230°) ausgeführte Destillation des β-estersauren Silbers gab sehr wenig Silberhemipinat.

Übrigens wandert ja sogar das fester gebundene Methyl methoxylirter aromatischer Säuren bei der trockenen Destillation ihrer Kalksalze theilweise an das Carboxyl, wie aus den Arbeiten von Goldschmiedt und Herzig,[1] Heinisch[2] und Arnstein[3] hervorgeht; die Kalksalze der Anissäure und Veratrumsäure liefern die Methylester dieser Säuren neben Salicylsäure und Phenol, beziehungsweise Guajacol und Brenzcatechin. Unter Berücksichtigung des Verhaltens des veratrumsauren Kalkes könnte man sogar annehmen, dass beim Erhitzen des α-hemipinmethylestersauren Silbers zuerst die Gruppe $COOCH_3$ durch Wasserstoff ersetzt werde, so dass veratrumsaures Silber entstünde, welches dann erst unter Bildung des Methylesters weiter zersetzt würde. Dass in dem Reactionsproduct keine irgend erheblichen Mengen von Körpern mit freiem Phenolhydroxyl vorkommen, spricht nicht gegen diese Auffassung, da das Methyl unter Anderem auch von der nebenhergehenden Bildung von Hemipinsäureanhydrid und hemipinsaurem Silber geliefert werden könnte; übrigens hat auch Heinisch verhältnissmässig wenig Guajacol und Brenzcatechin erhalten, und die Reaction verläuft ja überhaupt nicht glatt. Gegen diese Auffassung lässt sich indess geltend machen, dass der neutrale Hemipinsäuremethylester bei etwas höherer Temperatur unzersetzt destillirt.

L. β-Hemipinmethylestersäure.

Die β-Estersäure wird am besten durch nicht zu lange fortgesetzte Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf Hemipinsäure dargestellt (vergleiche die im Folgenden mitgetheilte Darstellung der β-Äthylestersäure, welche gute Ausbeute gab). Neben α-Estersäure entsteht sie auch bei der Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf saures Kaliumhemipinat, vielleicht auch in geringer Menge bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid.

Aus Gemischen der beiden Estersäuren krystallisirte nach dem Lösen in Benzol gewöhnlich zuerst β-Estersäure aus; aus

[1] Monatshefte für Chemie, *3*, 126 (1882).

[2] Monatshefte für Chemie, *14*, 455 (1893); vergl. auch *15*, 235 (1894).

[3] Monatshefte für Chemie, *15*, 295 (1894).

der kalischen Lösung wurde durch Salzsäure (offenbar je nach den Mengenverhältnissen) bald die eine, bald die andere Estersäure zuerst ausgefällt.

Den früher[1] gemachten Angaben über die Substanz ist Folgendes hinzuzufügen:

In wässeriger Lösung gibt sie mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung keine Reaction (auch keine Gelbfärbung). In alkoholischer Lösung entsteht nur die gleiche Gelbfärbung, wie sie der verwendete Alkohol gibt.

Das früher angegebene Axenverhältniss hat richtig zu lauten:[2]

$$a : b : c = 0{\cdot}6248 : 1 : 0{\cdot}5336.$$

Aus Wasser krystallisirt die β-Estersäure in centimeterlangen Prismen, welche ebenso wie die aus Äther erhaltenen Krystalle wasserfrei sind. Ein Theil Substanz braucht bei 23° 155 Theile Wasser zur Lösung.

50 cm^3 bei 23° gesättigte Lösung ($d_4^{23} = 0{\cdot}9993$) gaben 0·3199 g bei 100° getrockneten Rückstand.

Ein Theil Substanz braucht weniger als 50 Theile heisses Wasser zur Lösung.

Das Silbersalz wurde dargestellt durch Kochen von einem Theil Estersäure mit ungefähr 90 Theilen Wasser und 0·54 Theilen Silberoxyd, bis die Lösung nicht mehr deutlich sauer reagirte; dabei bildeten sich weisse Krusten, woraus hervorgeht, dass die Wassermenge zweckmässig etwas grösser zu wählen ist. Durch Eindampfen des Filtrates wurde das Salz in Form grauer Krusten erhalten, deren Löslichkeit in Wasser mit der Temperatur nicht zunimmt.

M. Zersetzung des β-hemipinmethylestersauren Silbers beim Erhitzen.

3·32 g Silbersalz wurden unter einem Druck von 21 mm im Ölbad auf ungefähr 230° erhitzt. Während des Anheizens

---

[1] Monatshefte für Chemie, *3*, 365 (1882).

[2] v. Lang, Sitzungsberichte der Wiener Akademie, *102*, II. a, 872 (1893).

zeigte sich ein Sublimat. Als die Temperatur einige Minuten auf 230° erhalten worden war, schmolz der Inhalt des Fractionirkölbchens, und es destillirte ein farbloses, später krystallisirendes Öl über. Nach 18 Minuten war die Zersetzung beendet.

Das Destillat schmolz grösstentheils bei 50—55°, vollständig erst bei ungefähr 100° und lieferte beim Verseifen ein Säuregemisch, welches zu mehr als 70% aus Veratrumsäure (Schmelzpunkt 177—179°, mit Eisenchlorid Gelbfärbung) bestand. Der Rest war Hemipinsäure; letztere ist wahrscheinlich als Anhydrid übergegangen, wie aus dem Schmelzpunkt des Destillates hervorgeht.

Die Veratrumsäure wurde zur Sicherung ihrer Identität durch die Kalischmelze in Protocatechusäure übergeführt. Letztere schmolz bei $192^1/_2$—194° unter Zersetzung,[1] gab die bekannte grüne, mit Natriumcarbonat in blau und roth übergehende Eisenreaction, reducirte ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte und gab mit Bleiacetat einen in Essigsäure löslichen Niederschlag; die Lösung des neutralen Ammonsalzes gab mit Eisenvitriollösung Violettfärbung. Durch Benzol konnte der rohen Säure kein Brenzcatechin entzogen werden. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure enthielt ein Molekül Krystallwasser.

0·1366 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0142 *g* Wasser oder 10·40% (berechnet für $C_7H_6O_4.H_2O$ 10·47%).

Auch durch anhaltendes Erhitzen mit Phosphorpentachlorid wurde aus der Veratrumsäure neben in Wasser schwer löslichen Säuregemischen mit gelber Eisenreaction (Schmelzpunkte 148—188°, 177—196° und 193—210°, wahrscheinlich Gemische von Veratrumsäure und Vanillinsäuren) eine Säure erhalten, welche mit Eisenchlorid und Soda, Bleiacetat und Essigsäure und ammoniakalischer Silberlösung die Reactionen der Protocatechusäure gab und Fehling'sche Lösung nicht reducirte, daher frei von Brenzcatechin war.

---

[1] Dass Protocatechusäure unter Gasentwicklung schmilzt, scheint in der Literatur nicht erwähnt zu sein; ich habe mich daher überzeugt, dass käufliche Protocatechusäure von Kahlbaum sich ebenso verhält.

Der Destillationsrückstand wurde mit Benzol ausgekocht. Ungelöst blieb metallisches Silber und eine geringe Menge des Silbersalzes einer Säure, die mit Eisenchlorid eine schmutzigrothe Färbung und Trübung gab; die Trennung geschah durch Schütteln mit Äther und verdünnter Schwefelsäure. Die Benzollösung wurde zweimal mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, wobei erhebliche Mengen Hemipinsäure in Lösung gingen, die in der Benzollösung jedenfalls als Anhydrid vorhanden waren. Im Benzol blieben dann noch harzige Substanzen.

Ausbeute: 0·58 *g* Veratrumsäure, 0·57 *g* Hemipinsäure, 0·31 *g* Harze. Die Veratrumsäure war als Ester, die Hemipinsäure mindestens ganz überwiegend als Anhydrid vorhanden.

Die Bildung der Veratrumsäure steht mit der angenommenen Formel der β-Estersäure $C_6H_2(COOCH_3)(COOH)(OCH_3).(OCH_3)$ (1 : 2 : 3 : 4) im Einklang. Ein Beweis für ihre Richtigkeit ist dadurch jedoch nicht geliefert, da ja die Zersetzung der isomeren α-Säure genau ebenso verläuft.

III. Äthylester der Hemipinsäure.

Ich habe früher[1] Hemipinäthylestersäure auf verschiedenen Wegen dargestellt. Die dort gemachten Angaben bedürfen jedoch einer Richtigstellung. Man erhält nämlich auch in der Äthylreihe nicht eine, sondern zwei isomere Estersäuren, deren Schmelzpunkte aber nur um 3° auseinanderliegen, während die Differenz in der Methylreihe 16° beträgt. Die beiden Äthylestersäuren unterscheiden sich wie die entsprechenden Methylverbindungen durch die Eisenreaction. Zwar war mir schon früher aufgefallen, dass viele Fractionen die Eisenreaction sehr hartnäckig festhielten; der Umstand, dass die Estersäure durch Wasser leicht zum kleinen Theil verseift wird,[2] schien dies aber genügend zu erklären. Der Umstand, dass beim Reinigen der Schmelzpunkt bisweilen sank, statt zu steigen, ist natürlich darauf zurückzuführen, dass gleich hoch schmelzende

[1] Monatshefte für Chemie. *11*, 538 (1890).

[2] L. c. S. 542.

Fractionen, welche die isomeren Estersäuren enthielten, vereinigt wurden.

Die reine α-Estersäure habe ich nunmehr durch Oxydation des Opiansäureäthylesters dargestellt, die β-Säure durch Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Hemipinsäure. Da bei meinen früheren Versuchen gleich hoch schmelzende Fractionen verschiedener Darstellung zur Reinigung vereinigt wurden, kann aus ihnen nicht geschlossen werden, dass bei der Einwirkung von Alkohol auf Hemipinsäureanhydrid und bei der Verseifung des neutralen Hemipinsäureesters β-Hemipinäthylestersäure entsteht; vielmehr ist es wahrscheinlich, dass ebenso wie in der Methylreihe bei der Esterificirung des Anhydrids ganz überwiegend, bei der Verseifung des Neutralesters ausschliesslich α-Estersäure entsteht. Dass aus Hemipinsäureanhydrid α-Estersäure entsteht, geht aus der mitgetheilten Krystallmessung[1] einer auf diesem Wege erhaltenen Substanz hervor. Die durch Verseifung des Neutralesters erhaltene Estersäure wurde, so lange sie für sich allein umkrystallisirt wurde, nie anders als mit Krystallwasser erhalten, was entschieden auf α-Säure hindeutet.

A. α-Hemipinäthylestersäure.

Behufs Oxydation des Opiansäureäthylesters[2] wurde ein Liter Wasser auf ungefähr 85° erhitzt, die Lösung von 5 *g* Ester in 15 *cm*³ Methylalkohol unter Umrühren hinzugegossen, wobei der Ester grösstentheils gelöst blieb, während ein Theil sich in Form von Öltropfen ausschied, und das Gemisch mit einer heissen Lösung von 5 *g* Kaliumpermanganat in 100 *cm*³ Wasser versetzt. In kurzer Zeit trat völlige Entfärbung ein. Dann wurde das Mangandioxydhydrat, welches nur wenig organische Substanz enthielt, abfiltrirt. Das neutrale Filtrat wurde auf ein ganz kleines Volum eingedampft und dann mit Salzsäure gefällt; die Mutterlauge wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Die Fällung (4·6 *g*) war nahezu reine α-Hemipinmethylestersäure. Zur Reinigung dient am besten Benzol. Bei zwei-

[1] Monatshefte für Chemie, *3*, 369 (1882).

[2] Monatshefte für Chemie, *14*, 312 (1893).

maligem Umkrystallisiren wurden nur 0·12 *g* unreine Fractionen neben 4 *g* bei 144—145° schmelzender Substanz gewonnen.

Die durch Ätherausschüttelung gewonnene organische Substanz (0·24 *g*) gab beim Umkrystallisiren eine Spur Opiansäureester, zwei Fractionen (Schmelzpunkte 123—136° und 140—142°) ohne deutliche Eisenreaction und Hemipinsäure.

Ausbeute: 4 *g* reine und 0·08 *g* unreine α-Estersäure, 0·23 *g* Säuren ohne deutliche Eisenreaction, 0·1 *g* Hemipinsäure.

Die Säuren ohne deutliche Eisenreaction konnten durch Umkrystallisiren aus Benzol in 0·1 *g* Opiansäure und 0·06 *g* unreine α-Estersäure (Schmelzpunkt 131—137°, gibt die der α-Estersäure eigenthümliche Eisenreaction) zerlegt werden, während 0·03 *g* Mischfractionen übrig blieben. β-Estersäure ist also wahrscheinlich überhaupt nicht, höchstens aber in ganz geringer Menge gebildet worden. Die Opiansäure schmolz bei 143—145°; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wurde sie in Wasser unlöslich und schmolz dann bei 200—215° (Bildung von Opiansäureanhydrid); der durch einstündiges Erwärmen der überhitzten Substanz mit Wasser bereitete Auszug gab keine Hemipinsäurereactionen, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn eine Hemipinestersäure beigemengt gewesen wäre (denn diese wäre beim Erhitzen in Hemipinsäureanhydrid übergegangen).

Am bequemsten wird sich die α-Estersäure wohl aus Hemipinsäureanhydrid darstellen lassen.

Die erhaltene α-Hemipinäthylestersäure krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung in Benzol bei Zimmertemperatur in Drusen, die zum Theil aus wohlausgebildeten Säulen bestehen, aus warmem Äther in Säulen oder Blättchen und schmilzt, wenn das Bad nicht zu langsam angeheizt wird, bei 144—145°, gleichgiltig, ob die Substanz direct oder nach viertelstündigem Trocknen bei 100° verwendet wird; bei sehr langsamem Anheizen ist der Schmelzpunkt wegen eintretender Zersetzung etwas niedriger (141—144°).

Herr Dr. Philipp Heberdey hatte die Güte, die Krystalle in dem unter der Leitung des Herrn Prof. Schrauf stehenden

mineralogischen Museum der Universität zu untersuchen. Über die beim Umkrystallisiren aus Äther erhaltenen Krystalle theilte er mir Folgendes mit:

»Krystalle beiderseits ausgebildet, die einzelnen Flächen meist gekrümmt.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b . c = 1{\cdot}461 : 1 : 1{\cdot}122$$
$$\gamma_1 = 101°17'.$$

Vorkommende Flächen sind (001), (100), (122), (12$\bar{2}$).

Die wichtigsten Winkel sind:

	Gemessen	Gerechnet
001 : 100	78°43′	78°43′
001 : 122	49 43	49 43
100 : 122	68 24	68 22
122 : 12$\bar{2}$	87 36	87 36

Die Krystalle stimmen nicht mit den von v. Lang[1] gemessenen«.

Die durch Verdunsten der Benzollösung erhaltenen Krystalle dagegen hat Herr Dr. Heberdey als mit den von v. Lang gemessenen ungefähr übereinstimmend befunden.

Die chemische Identität der beiden von Dr. Heberdey gemessenen Proben ist unzweifelhaft; denn sie wurden in folgender Weise erhalten. Die aus Opiansäureester dargestellte und aus Benzol bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirte Substanz wurde aus Äther umkrystallisirt; die vier erhaltenen Fractionen gaben in gleicher Weise die Eisenreaction und schmolzen bei 141—145°, 143—145½°, 144 bis 145½° und 142—144°. Die erste Fraction bildete die zum erstenmale von Herrn Dr. Heberdey gemessene Probe. Die zweite Fraction wurde in Benzol gelöst und verdunsten gelassen. Die drei erhaltenen Fractionen schmolzen bei 144½ bis 145°, 142½—144½° und 142—145°. Die erste dieser drei Fractionen bildet jene Probe, welche Herr Dr. Heberdey als

[1] Monatshefte für Chemie, *3*, 369 (1882); Sitzungsberichte der Wiener Akademie, *102*, II. a., 873 (1893).

krystallographisch identisch mit der von Prof. v. Lang gemessenen Estersäure erkannt hat.

Sowohl die messbaren Krystalle aus Äther, als auch die durch Verdunsten der Benzollösung erhaltenen (und ebenso eine aus warmer Benzollösung auskrystallisirte Probe) erwiesen sich beim Trocknen als wasserfrei. An der von Herrn Hofrath v. Lang gemessenen, aus Essigäther krystallisirten Probe war seinerzeit keine Wasserbestimmung gemacht worden; ob diese Messung sich auch auf wasserfreie Substanz bezieht, ist zweifelhaft, umsomehr, als die gleiche Form auch an einer durch Wasser aus Alkohol abgeschiedenen und daher wahrscheinlich wasserhältigen Krystallisation (siehe Abschnitt *C*) beobachtet wurde. Dass der Krystallwassergehalt die Form ungeändert lassen kann, hat Beckenkamp[1] an der Cholsäure nachgewiesen.

Jedenfalls kommen aber beide Krystallformen der α-Hemipinäthylestersäure an der wasserfreien Substanz vor und können daher nicht durch verschiedenen Wassergehalt erklärt werden; es liegt Dimorphie der wasserfreien Substanz vor. Dass beide Proben denselben Schmelzpunkt haben, kommt vielleicht daher, dass die labile Form während des Anheizens bei der Schmelzpunktsbestimmung in die stabile übergeht.

In der That haben auch Schmelzpunktsbestimmungen Anhaltspunkte für die Existenz einer labilen Modification geliefert. Zwei aus Benzol auskrystallisirte reine Fractionen zeigten nämlich die Schmelzpunkte 125—129° und 116 bis 128°; nach eintägigem Liegen schmolz aber erstere bei 141 bis 144°, während die zweite durch blosses Verreiben denselben Schmelzpunkt erlangte. Die Schmelzpunkte 141—144° wurden bei langsamem Anheizen beobachtet. Dass die niedrigeren Schmelzpunkte durch das Vorhandensein einer labilen Modification bedingt waren, geht aus der Art, wie die Umwandlung in die hochschmelzende Substanz erfolgte, hervor.

Ob eine der beiden Krystallformen der durch die Schmelzpunktsbestimmungen angedeuteten labilen Modification zukommt und eventuell welche, ist unbekannt. Der Umstand,

[1] Zeitschrift für Krystallographie, *12*, 168 (1887).

dass Fractionen aus benzolischer Lösung Schmelzpunktsanomalien zeigten, scheint darauf hinzudeuten, dass die von v. Lang gemessenen Krystalle die labilen sind. Bei den homologen Propylestersäuren sind beide Modificationen viel beständiger, wie später erwähnt werden wird.

Aus Wasser krystallisirt die Estersäure in langen Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser, welche direct in das Capillarrohr gebracht bei 139—143°, nach dem Trocknen aber bei 144½—145° schmolzen. Das Krystallwasser entweicht im Vacuumexsiccator langsam, aber vollständig.

0·2312 *g* lufttrockene Substanz verloren nach mehrtägigem Stehen im Vacuumexsiccator 0·0153 *g* Wasser. Viertelstündiges Trocknen bei 100° änderte das Gewicht nicht mehr.

	Berechnet	Gefunden
$C_{12}H_{14}O_8$ ..... 254·081	—	—
H_2O ..... 18·006	6·62%	6·62%
272·087		

Dass die Substanz bei der Fällung der alkoholischen Lösung durch Wasser mit 1½ Molekülen Wasser krystallisiren kann, geht aus einer früher veröffentlichten[1] Analyse hervor, da die Natur der damals erhaltenen Estersäure durch die Krystallmessung sichergestellt ist. Von den zahlreichen Wasserbestimmungen, welche ich in meiner letzten Mittheilung über Hemipinäthylestersäure erwähnt habe, lassen sich nur zwei mit Sicherheit der α-Säure zuschreiben; die meisten Bestimmungen sind nicht verwerthbar, da bei den betreffenden Proben entweder der Schmelzpunkt nicht genügend genau stimmte oder die Eisenreaction nicht geprüft worden war. Die zwei brauchbaren Wasserbestimmungen sind:

I. 0·3651 *g* Substanz (aus neutralem Hemipinsäuremethylester mit alkoholischer Kalilauge dargestellt, aus alko-

[1] Monatshefte für Chemie, *3*, 370 (1882).

holischer Lösung durch Wasser gefällt, Schmelzpunkt 144—145°, mit Eisenchlorid Gelbfärbung und Trübung) verloren bei 100° 0·0253 *g* oder 6·93%.

II. 0·4620 *g* Substanz (aus neutralem Ester, aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt, Schmelzpunkt 142—144°, Eisenreaction wie oben) verloren bei 100° 0·0328 *g* oder 7·10%.

Durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man also die Substanz mit 1 oder $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

Dass die Substanz aus Äther nicht blos wasserfrei, sondern auch mit einem Molekül Wasser krystallisiren kann, wird durch folgende Bestimmung wahrscheinlich gemacht.

0·0739 *g* aus dem Neutralester gewonnene und aus Äther krystallisirte Substanz verloren bei 100° 0·0050 *g* oder 6·77%.

Die wässerige Lösung der α-Hemipinäthylestersäure gibt mit Eisenchlorid dieselbe Reaction wie die α-Methylestersäure (Gelbfärbung und milchige Trübung).

Die Löslichkeit in siedendem Wasser liegt zwischen 1 : 40 und 1 : 60 (wahrscheinlich näher dem ersteren Werth); eine Lösung 1 : 700 krystallisirt noch bei niedrigen Zimmertemperaturen. Beim längeren Erhitzen mit Wasser tritt spurenweise Verseifung ein; die beim Umkrystallisiren von $^1/_4$ *g* aus Wasser erhaltene letzte Fraction (einige Milligramm) gab die Reactionen der Hemipinsäure mit Eisenchlorid und Bleiacetat.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{14}O_6$.

0·1966 *g* aus Äther krystallisirte wasserfreie Substanz, welche bei viertelstündigem Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust erlitten hatte, gaben bei der Verbrennung über Bleichromat 0·4077 *g* CO_2 und 0·0979 *g* H_2O.

		Berechnet	Gefunden
C_{12}	144·036	56·69%	56·57%
H_{14}	14·045	5·53	5·55
O_6	96·000	—	—
	254·081		

Wegen der Bildung aus Opiansäureester kommt ihr die Formel $C_6H_2(COOH)(COOC_2H_5)(OCH_3)(OCH_3)$ (1 : 2 : 3 : 4) zu.

Dass die α-Estersäure mit Eisenreaction (Schmelzpunkt 145°) von der früher beschriebenen β-Estersäure ohne Eisenreaction (Schmelzpunkt 148°) verschieden ist, wurde dadurch bewiesen, dass ein durch Verreiben gleicher Gewichtstheile der reinen Substanzen hergestelltes Gemisch bei 118—121° schmolz. Es zeigte deutlich die Eisenreaction der α-Säure; der Schmelzpunkt blieb auch nach längerem Erhitzen auf 100° unverändert.

Die α-Estersäure geht wie alle untersuchten Estersäuren der Hemipinsäure beim Erhitzen in Hemipinsäureanhydrid über. Als 0·06 *g* Substanz auf einem lose bedeckten Uhrglas in einem V. Meyer'schen, mit Xylol beschickten Trockenschrank auf 130° erhitzt wurden, trat nach $4^1/_2$ Stunden theilweises, nach $5^1/_4$ Stunden völliges Schmelzen ein; nach 8 Stunden war der Inhalt des Uhrglases wieder fest. Der Schmelzpunkt wird eben durch das allmälig sich bildende Hemipinsäureanhydrid immer mehr herabgedrückt, bis er unter 130° liegt; bei fortgesetztem Erhitzen steigt er wieder, da immer weniger Estersäure das nunmehr überwiegende Anhydrid verunreinigt. Als der Versuch unterbrochen wurde, schmolz der Rückstand bei 155 bis 165° und gab nach dem Lösen in Wasser die Reactionen der Hemipinsäure mit Eisenchlorid und Bleiacetat.

Diese unter dem Schmelzpunkt eintretende Zersetzung erklärt, warum der Schmelzpunkt der Estersäure bei sehr langsamem Anheizen etwas tiefer gefunden wird. Einmal im Capillarrohr geschmolzene und dann wieder erstarrte Proben zeigen selbst nach längerem Liegen tiefere unscharfe Schmelzpunkte (125—137°), was ebenfalls durch die eingetretene Zersetzung zu erklären ist. Diese Erklärung bezieht sich natürlich auch auf die Beobachtungen von Schmidt und Schilbach[1] über den Schmelzpunkt der Hemipinäthylestersäure aus dem Anhydrid. Nur der nach längerem Trocknen bei 100° gefundene Schmelzpunkt 132°5, den ich übrigens nicht bestätigen konnte,[2]

[1] Archiv der Pharmacie, *225*, 176 (1887).

[2] Monatshefte für Chemie, *11*, 542 (1890).

bleibt unerklärlich. Trocknen bei 100° ändert auch den Schmelzpunkt der aus Opiansäureester dargestellten Substanz nicht.

Bei Zimmertemperatur ist die Estersäure gegen verseifende Mittel von bemerkenswerther Beständigkeit. In einer kalt bereiteten Lösung von 0·5 *g* Substanz in 20 *cm*³ Wasser und 2·9 *cm*³ Kalilauge (enthaltend 0·166 *g* KHO, also für 1 Molekül $C_{12}H_{14}O_6$ ungefähr $1^1/_2$ Moleküle KHO) konnte nach dreitägigem Stehen Hemipinsäure überhaupt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden; es konnten höchstens einige Milligramme gebildet worden sein. Als die kalt bereitete Lösung von 0·38 *g* Substanz in 10 *cm*³ Kalilauge, welche 0·57 *g* KHO enthielten (für 1 Molekül $C_{12}H_{14}O_6$ ungefähr 7 Moleküle KHO), 7 Tage stehen gelassen worden war, wurden durch Ansäuern, Umkrystallisiren der Fällung mit Benzol und Ausäthern des sauren Filtrates noch 0·14 *g* unveränderte Estersäure neben 0·20 *g* Hemipinsäure gewonnen.

Gegen verdünnte Salzsäure ist die Substanz noch beständiger. 0·5 *g* wurden mit 250 *cm*³ Wasser übergossen und allmälig 4 *cm*³ Kalilauge (enthaltend 0·229 *g* KOH) zugesetzt. Erst nach 2 Tagen war völlige Lösung eingetreten. Nunmehr wurden 20 *cm*³ rauchende Salzsäure (specifisches Gewicht 1·19) hinzugefügt. Bald begann die Estersäure in Nadeln auszukrystallisiren. Nach $4^1/_2$ Tagen wurde abfiltrirt. Die Krystallisation war reine α-Estersäure (0·42 *g* krystallwasserhältig). Die Mutterlauge gab an Äther 0·11 *g* nicht ganz reine α-Estersäure ab, in der aber Hemipinsäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte; es konnten höchstens 10 *mg* gebildet worden sein.

B. β-Hemipinäthylestersäure.

Die Darstellung geschieht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und Alkohol auf Hemipinsäure. Eine gute Ausbeute wurde durch folgendes, vielleicht noch verbesserungsfähiges Verfahren erzielt.

In die Lösung von 5 *g* Hemipinsäure in 50 *cm*³ absolutem Alkohol wurde $1^1/_4$ Stunden bei Siedehitze Chlorwasserstoffgas

eingeleitet, die Lösung über Nacht stehen gelassen, dann ohne vorhergehendes Eindampfen mit Wasser gefällt. Es krystallisirten 1·73 *g* nahezu reine β-Estersäure aus. Das Filtrat wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand mit einprocentiger Kalilauge und Äther geschüttelt. In den Äther gingen 0·22 *g* neutraler Hemipinsäureäthylester, den ich bereits früher[1] beschrieben habe. Die kalische Lösung schied nach dem Ansäuern ein Gemisch von β-Estersäure und (wahrscheinlich) α-Estersäure aus und gab hierauf an Äther ein Gemisch von Hemipinsäure mit wenig Estersäuren ab. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurden aus diesen beiden Gemischen 1·82 *g* β-Estersäure, 0·65 *g* zwischen 119° und 130° schmelzende Fractionen (wahrscheinlich hauptsächlich die beiden Estersäuren enthaltend) und 0·53 *g* Hemipinsäure gewonnen.

Für 100 Theile angewandter Hemipinsäure wurden im Ganzen erhalten: 71 Theile β-Estersäure, 13 Theile Mischfractionen, 4 Theile Neutralester und 11 Theile Hemipinsäure.

Die Mischfractionen habe ich nicht weiter untersucht. Da aber die Reaction geradeso verläuft wie die Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf Hemipinsäure, darf angenommen werden, dass sie α-Estersäure enthielten und dass die Menge der α-Säure bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff und Eindampfen des Reactionsproductes zunehmen würde. Anderson,[2] der zuerst mittelst Chlorwasserstoff Hemipinäthylestersäure darstellte, hat wohl ein Gemisch in Händen gehabt.

Ein Vergleich der Resultate mit den bei der Darstellung der β-Methylestersäure erzielten[3] macht es wahrscheinlich, dass die günstigste Dauer des Chlorwasserstoffeinleitens zwischen $1^1/_4$ und 2 Stunden liegt, da bei $1^1/_4$ Stunden eine erhebliche Menge Hemipinsäure noch nicht esterificirt, bei 2 Stunden dagegen die Bildung des Neutralesters zu weit vorgeschritten war.

[1] Monatshefte für Chemie, *11*, 539 (1890).

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie, *86*, 195 (1853).

[3] Abschnitt II. *D.* dieser Mittheilung.

Die reine β-Hemipinäthylestersäure gibt, wie ich bereits früher mitgetheilt habe,[1] mit sehr verdünntem Eisenchlorid weder eine Trübung, noch eine Gelbfärbung. Zur Reinigung ziehe ich jetzt Umkrystallisiren aus Benzol vor. Auch aus warmem Äther krystallisirt sie gut. Aus alkoholischer Lösung schied sie sich nach Zusatz von so viel Wasser, dass kaum eine Trübung entstand, in mehrere Centimeter langen flachen Nadeln ab.

Zur Lösung von 1 Theil Substanz sind weniger als 40 Theile siedendes und weniger als 540 Theile Wasser von Zimmertemperatur erforderlich. Die β-Äthylestersäure ist also löslicher als die α-Säure; in der Methylreihe zeigte sich dasselbe, wie aus den Löslichkeitsbestimmungen[2] hervorgeht. Dass längeres Kochen der β-Säure mit Wasser geringe Verseifung bewirkt, habe ich schon früher mitgetheilt. Die Verseifung scheint langsamer vor sich zu gehen als bei der α-Säure; denn beim Umkrystallisiren von $^1/_4\,g$ aus Wasser konnte in den letzten Mutterlaugen Hemipinsäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die Estersäure krystallisirt sowohl aus Wasser, als aus Äther (beim Abkühlen und beim Verdunsten), sowie bei der Abscheidung aus alkoholischer Lösung durch Wasser ohne Krystallwasser. Die in meiner früheren Arbeit erwähnten Krystallwasserbestimmungen waren jedenfalls zum grossen Theil mit der isomeren α-Säure gemacht, deren Verschiedenheit von der β-Säure damals nicht erkannt war. Mit Sicherheit lassen sich nur zwei von den Bestimmungen der β-Säure zuschreiben, da von den verwendeten Proben constatirt worden war, dass sie keine Eisenreaction gaben. Die eine schmolz bei 146·5 bis 148·3° und war mit Chlorwasserstoff dargestellt, die andere schmolz bei 146—147° und stammte aus Gemischen von verschiedenen Darstellungen; beide waren aus alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz zum langsamen Auskrystallisiren gebracht worden und waren wasserfrei. Die β-Estersäure scheint daher wenigstens in reinem Zustand nicht mit Krystallwasser zu krystallisiren.

[1] Monatshefte für Chemie, *11*, 541 (1890).

[2] Abschnitt II *I* und *L* dieser Mittheilung.

Durch Verdunsten der ätherischen Lösung bei Zimmertemperatur erhält man grosse Krystalle, welche wasserfrei sind. Ihre Messung verdanke ich abermals Herrn Dr. Heberdey, der mir hierüber Folgendes mittheilt:

»Krystalle sehr gut ausgebildet, die einzelnen Flächen gute Signale gebend.

Krystallsystem: triklin.

$$a : b : c = 0{\cdot}4972 : 1 : 0{\cdot}3699$$
$$A = 117°54'$$
$$B = 93\ 25$$
$$C = 89\ 20$$

Vorkommende Flächen: (001), (010), (110), (1$\bar{1}$0), ($\bar{1}$11), ($\bar{1}\bar{1}$1).

Die wichtigsten Winkel sind:

	Gemessen	Gerechnet
001 : 010	86°29′	86°35′
110 : 1$\bar{1}$0	47 58	48 0
110 : 010	64 57	64 57
1$\bar{1}$0 : 001	66 1	66 1
110 : 001	63 24	63 24
1$\bar{1}$0 : 0$\bar{1}$0	67 3	67 3 «.

Der Schmelzpunkt der reinsten Proben lag bei 147½ bis 149°; bei sehr langsamem Anheizen des Bades wird er in Folge Bildung von Hemipinsäureanhydrid etwas tiefer gefunden (144 bis 146°). Aus demselben Grunde findet man noch viel tiefere Schmelzpunkte (z. B. 133—139° bei der Substanz vom Schmelzpunkte 147½—149°), wenn man die einmal geschmolzene und dann erstarrte Probe neuerdings zur Schmelzpunktsbestimmung verwendet. Anhaltendes Erhitzen auf 100° ändert den Schmelzpunkt dagegen nicht.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{12}H_{14}O_6$.

0·2250 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen über Bleichromat 0·4674 *g* Kohlensäure und 0·1073 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	56·67%	56·69%
H	5·31	5·53

Dass die Estersäure schon bei 130° in Hemipinsäureanhydrid übergeht, wurde bewiesen, indem 0·58 *g* reine Substanz auf einem lose bedeckten Uhrglas in einem mit Xylol beschickten V. Meyer'schen Luftbade auf diese Temperatur erhitzt wurden. Nach $6^1/_2$ Stunden war die Probe flüssig, nach $9^1/_2$ Stunden wieder fest. Nach $12^1/_2$ Stunden schmolz der Rückstand bei 155—165° und gab nach dem Auflösen in Wasser mit Eisenchlorid und Bleiacetat die Reactionen der Hemipinsäure. Der Gewichtsverlust betrug 25·4% statt des nach der Gleichung $C_{12}H_{14}O_6 = C_{10}H_8O_5 + C_2H_6O$ berechneten von 18·1%, da etwas Anhydrid sich verflüchtigt. Es scheint, dass die β-Estersäure sich etwas langsamer zersetzt als die α-Estersäure.

Die Auffindung der isomeren α-Estersäure stützt die schon früher für die β-Estersäure gegebene Constitutionsformel $C_6H_2(CO_2C_2H_5)(COOH)(OCH_3)(OCH_3)$ (1 : 2 : 3 : 4).

C. Einwirkung von Jodäthyl auf saures Kaliumhemipinat.

11 *g* saures Kaliumhemipinat wurden mit 350 cm^3 absolutem Alkohol und 10 cm^3 Jodäthyl übergossen und im Verlauf von drei Tagen 23 Stunden gekocht. Dann wurde stark eingedampft, das auskrystallisirende Jodkalium abfiltrirt und nach Zusatz von Wasser weiter eingeengt. Jetzt krystallisirten 0·9 *g* Hemipinäthylestersäure heraus, während das Filtrat 7·65 *g* Hemipinsäure (grösstentheils frei, zum kleinen Theil als Salz) enthielt.

Die Estersäure schmolz nach dem Reinigen bei 144 bis $145^1/_2$ und gab mit Eisenchlorid Gelbfärbung und Trübung. Die aus Alkohol mit Wasser abgeschiedenen Krystalle waren messbar. Herr Dr. R. Köchlin, der die Güte hatte sie zu untersuchen, theilte mir mit: »Saurer Hemipinsäureäthyläther wurde mit dem v. Lang'schen[1] vollkommen identisch gefunden.«

[1] Monatshefte für Chemie, 3, 369 (1882).

Leider habe ich es unterlassen, mit dieser Probe eine Wasserbestimmung zu machen. Beim Verseifen wurde Hemipinsäure erhalten.

Es war also α-Hemipinäthylestersäure gebildet worden. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{12}H_{14}O_6 . H_2O$.

0·1067 *g* lufttrockene Substanz (aus Alkohol durch Wasserzusatz in Nadeln abgeschieden) verloren bei 100° 0·0073 *g* Wasser oder 6·85%; die Rechnung ergibt 6·62%.

0·0994 *g* wasserfreie Substanz gaben 0·2071 *g* CO_2 und 0·0488 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	56·82%	56·69%
H	5·47	5·53

Ob bei der Reaction kleine Mengen β-Estersäure gebildet wurden, ist zweifelhaft.

IV. n-Propylester der Hemipinsäure.

A. Einwirkung von Propylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid.

2 *g* Hemipinsäure wurden im Kohlensäurestrom 3/4 Stunden auf 170° erhitzt und das gebildete Anhydrid mit 25 cm^3 käuflichem *n*-Propylalkohol von Kahlbaum zwei Stunden gekocht. Die Lösung wurde dann unter Zusatz von Wasser am Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser fractionirt gefällt. Die erste (Haupt-) Fraction war fast reine α-Hemipinpropylestersäure und wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Die zweite Fällung und die erste durch Eindampfen erhaltene Krystallisation schmolzen unscharf zwischen 93 und 108°; sie wurden mit den kleinen gleichartigen Fractionen, die beim Umkrystallisiren der ersten Fraction mit Benzol abfielen, vereinigt. Die Zerlegung dieser Gemische gelang nicht durch Umkrystallisiren aus Benzol, wohl aber durch Fällung aus Alkohol mit Wasser und durch Umkrystallisiren aus Wasser. Sie bestanden überwiegend aus α-Estersäure; daneben war wahrscheinlich β-Estersäure (Schmelzpunkt der betreffenden Fraction 103—106°, keine

Eisenreaction) und Hemipinsäure vorhanden. Die letzte durch Eindampfen erhaltene Fraction war unreine Hemipinsäure.

Ausbeute: 1·3*g* α-Estersäure, 0·11*g* β-Estersäure (?), 0·24*g* Hemipinsäure.

Die α-Hemipinpropylestersäure ist dimorph; die beiden Modificationen haben die Schmelzpunkte 131—132° und 119 bis 120°. Die aus Benzol, Äther oder Wasser erhaltenen Krystallisationen zeigen bald den höheren, bald den tieferen Schmelzpunkt. Bisweilen erhält man auch unscharfe Schmelzpunkte (z. B. 118—130½°) bei zweifellos reinen Fractionen; ob in diesen Fällen beide Modificationen von vorneherein neben einander auskrystallisirt waren, oder ob der unscharfe Schmelzpunkt durch theilweise Umlagerung der niedrig schmelzenden Form während des Anheizens bedingt wurde, lasse ich dahingestellt. Ausnahmslos entstand die niedrig schmelzende Modification beim Verdunsten der ätherischen Lösung oder beim Fällen der Benzollösung mit Petroläther. Auch beim Verreiben der hochschmelzenden Modification mit Wasser zu einem Brei und Verdunstenlassen des Wassers bei Zimmertemperatur entstand die niedrig schmelzende Modification.

Die Umwandlung der niedrig schmelzenden Substanz in die hoch schmelzende tritt bisweilen, aber ziemlich selten von selbst (beim Verweilen im Vacuumexsiccator), mit Sicherheit durch Verreiben mit wenig hoch schmelzender Substanz oder beim Erhitzen auf 100° (sowohl trocken als unter Wasser) ein.

Die Umlagerung durch Verreiben mit Wasser und Verdunsten scheint darauf hinzudeuten, dass hier ein Fall von Enantiomorphie mit einem in der Nähe der Zimmertemperatur liegenden Umwandlungspunkt vorliegt; dann wäre die niedrig schmelzende Modification stabil bei niedrigen Temperaturen, die hoch schmelzende bei höheren.

Aus Äther krystallisirt die niedrig schmelzende Substanz in länglichen, theilweise an den Enden zugespitzten Blättchen. Aus Wasser wurden beide Modificationen in Nadeln erhalten; durch Kochen mit Wasser scheint spurenweise Verseifung einzutreten. Durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser

erhält man ebenfalls Nadeln der niedrig schmelzenden Form; zuerst scheidet sich die Estersäure bisweilen ölig aus.

Beim Erwärmen mit einer zur Lösung unzureichenden Wassermenge auf 100° schmilzt das ungelöste. Zur Lösung sind für 1 Theil Substanz bei 100° mehr als 470 Theile, bei Zimmertemperatur etwas mehr als 1320 Theile Wasser erforderlich.

Mit sehr verdünntem Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung der Substanz (gleichgiltig, welche Modification angewendet wird) dieselbe Reaction wie die anderen α-Estersäuren der Hemipinsäure (Gelbfärbung und milchige Trübung).

Die α-Estersäure ist krystallwasserfrei. Untersucht wurden niedrig schmelzende Substanz aus Äther und aus Wasser, sowie die beim Verreiben von hoch schmelzender Substanz mit Wasser und Verdunsten erhaltene, ferner hoch schmelzende aus Wasser krystallisirte Substanz.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{13}H_{16}O_6$.

0·2050 *g* bei 100° getrocknete Substanz (Schmelzpunkt 118 bis 120°, nach dem Trocknen 131—132°) gaben bei der Verbrennung über Bleichromat 0·4348 *g* CO_2 und 0·1098 *g* H_2O.

		Berechnet	Gefunden
C_{13}	156·039	58·20%	57·86%
H_{16}	16·051	5·99	5·97
O_6	96·00	—	—
	268·090		

Bei 130° zersetzt sich die Estersäure unter Bildung von Hemipinsäureanhydrid. Im Xylolbade bei 130° erlitten 0·1030 *g* Substanz nach $2^1/_2$ Stunden eine Gewichtsabnahme von 0·0199 *g* oder 19·3%; der Rückstand war in der Hitze noch flüssig. Als er neuerdings auf 130° erhitzt wurde, schmolz er nicht mehr; nach weiteren $1^1/_2$ Stunden war der Gewichtsverlust im Ganzen 0·0251 *g* oder 24·37% (berechnet für $C_{13}H_{16}O_6 = C_{10}H_8O_5 + C_3H_8O$ 22·39%; das Anhydrid sublimirt theilweise weg). Der Rückstand schmolz bei 154—163°; er gab beim Sublimiren

Nadeln vom Schmelzpunkte 165—165½° und nach dem Auflösen in Wasser die Hemipinsäurereactionen mit Eisenchlorid, Bleiacetat und Silbernitrat.

B. Einwirkung von Propylalkohol und Chlorwasserstoff auf Hemipinsäure.

In die siedende Lösung von $5^1/_3\,g$ wasserfreier Hemipinsäure in 50 cm^3 Propylalkohol wurde zehn Minuten lang Chlorwasserstoff eingeleitet, fünf Stunden stehen gelassen (die letzten drei Stunden im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure), endlich am Wasserbade verdampft und der Rückstand in Benzol gelöst, worin er völlig löslich war, obwohl beim Aufarbeiten auch Hemipinsäure gefunden wurde. Entweder ist die Hemipinsäure erst während des Aufarbeitens aus den Estersäuren (vielleicht beim Schütteln mit Kalilauge) gebildet worden oder (wahrscheinlicher) ist ihre Löslichkeit in Benzol durch geringe Mengen nicht verflüchtigten Propylalkohols oder durch die mitgelösten Estersäuren erheblich gesteigert worden. Auch die Bildung von Hemipinsäureanhydrid wäre denkbar, wenn man annehmen will, dass der Chlorwasserstoff die Reaction zwischen dem Anhydrid und dem Alkohol hindere.

Aus der Benzollösung krystallisirte beim Concentriren β-Hemipinpropylestersäure; die stark eingeengte Mutterlauge wurde mit Äther verdünnt und mit sehr verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der Äther enthielt dann neutralen Hemipinsäurepropylester. Die kalische Lösung gab beim Ansäuern eine aus beiden Estersäuren und wenig Hemipinsäure bestehende Fällung; das Filtrat gab an Äther Hemipinsäure ab. Die Fällung liess sich durch aufeinander folgendes Umkrystallisiren aus Benzol, Fällung mit Wasser aus alkoholischer Lösung, Umkrystallisiren aus Äther und aus Wasser, wobei die Krystallisation durch Einsaat angeregt wurde, grösstentheils in die erwähnten Bestandtheile trennen.

Ausbeute: 3·61 *g* β-Estersäure, 0·36 *g* α-Estersäure, 0·27 *g* Gemische (wahrscheinlich aus den Estersäuren bestehend), 0·64 *g* Neutralester, 0·73 *g* Hemipinsäure; oder für 100 Theile angewandter Hemipinsäure 68, 7, 5, 12 und 14 Theile.

Die Esterification mit Chlorwasserstoff und Propylalkohol verläuft also schneller als beim Methyl- und Äthylalkohol, offenbar wegen des höheren Siedepunktes.

Der erhaltene neutrale Hemipinsäure-*n*-Propylester wird aus alkoholischer Lösung durch Wasser ölig gefällt und erstarrt dann zu wohlausgebildeten Krystallen. Beim Verdunsten der alkoholischen oder ätherischen Lösung blieb er (bei hohen Sommertemperaturen) zuerst als Syrup zurück; der Ätherrückstand erstarrte dann zu federförmigen Aggregaten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 43—45°.

Die Zusammenstellung entspricht der Formel $C_{16}H_{22}O_6$.

0·2109 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung über Bleichromat 0·4761 *g* CO_2 und 0·1222 *g* H_2O.

		Berechnet	Gefunden
C_{16}	192·048	61·93%	61·58%
H_{22}	22·070	7·12	6·46
O_6	96·000	—	—
	310·118		

Die β-Hemipinpropylestersäure wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol und aus Äther gereinigt. Sie ist wie ihr Isomeres dimorph; die beiden Modificationen haben die Schmelzpunkte 111½—112½° (von 110½° an erweichend) und 125—125½°.

Beim Auskrystallisiren aus Äther oder Benzol, sowie beim Fällen aus Benzol mit Petroläther habe ich immer die niedrig schmelzende Form erhalten; nur in einem Falle zeigte eine aus Benzol krystallisirte Probe einen Schmelzpunkt, der auf ein Gemisch der beiden Modificationen bezogen werden könnte (110—123°). Dagegen habe ich aus Wasser die niedrig schmelzende Modification nur zweimal (einmal von selbst, einmal infolge Einsaat eines Splitterchens), und zwar in Form

von Nadeln erhalten. Aus Benzol erhält man wawellitartige Aggregate, aus Äther zu Drusen vereinigte Säulen oder Büschel von derben Nadeln und Prismen. Sowohl aus Äther, als beim langsamen Krystallisiren aus Wasser schied sich die Substanz krystallwasserfrei aus.

Herr Dr. Heberdey hatte die Güte, die aus Äther abgeschiedenen wasserfreien Krystalle der niedrigschmelzenden Modification zu untersuchen und theilt mir darüber Folgendes mit:[1]

»Die Krystalle sind säulenförmig, zumeist beiderseits entwickelt; die Flächen schlecht ausgebildet.

Krystallsystem: triklin.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0{\cdot}451 : 1 : 0{\cdot}363$$
$$\alpha = 77°42'$$
$$\beta = 75\ 51$$
$$\gamma = 88\ \ 0$$

Flächen: (010), (110), (1$\bar{1}$0), ($\bar{1}$11), ($\bar{1}\bar{1}$1), (001).

Die wichtigsten Winkel sind:

	Beobachtet	Gerechnet
010 : 110	66°42′	66°45′
110 : 1$\bar{1}$0	48 14	48 15
1$\bar{1}$0 : 0$\bar{1}$0	64 50	65 0
$\bar{1}$11 : $\bar{1}\bar{1}$1	33 48	34 51
001 : 110	82 35	82 10
001 : 1$\bar{1}$0	71 53	72 12
001 : $\bar{1}$11	48 15	48 20.«

Die bei 112° schmelzende Modification ist von ungewöhnlicher Beständigkeit, so lange sie rein (frei von der hochschmelzenden Modification) ist. Bei 20 Minuten langem Erhitzen auf 100° bleibt der Schmelzpunkt unverändert; wenn aber hochschmelzende Substanz beigemengt ist, tritt völlige

[1] Näheres siehe Sitzungsberichte der Wiener Akademie, *103*, I., October 1894.

Umwandlung ein, sowohl bei 100°, als bei gewöhnlicher Temperatur. Als gleiche Theile der beiden Modificationen (Schmelzpunkt 124—125° und $111^1/_2$—$112^1/_2$°) verrieben und das Gemisch einige Stunden bei Zimmertemperatur liegen gelassen worden war, zeigte es den Schmelzpunkt 124 bis $124^1/_2$°. Eine bei $111^1/_2$—$112^1/_2$° schmelzende Probe zeigte, als sie einen Monat aufbewahrt worden war, den Schmelzpunkt 107—111°, hatte also nur spurenweise Umwandlung erfahren; am nächsten Tage aber gab sie den Schmelzpunkt $111^1/_2$—126°, weil die durch das Zerstossen der Krystalle (beim Einfüllen in die Capillare gelegentlich der ersten Schmelzpunktbestimmung) vermittelte innigere Berührung der Theilchen nunmehr eine raschere Umwandlung bewirkte. Als die Probe hierauf eine halbe Stunde auf 100° erhitzt wurde, stieg der Schmelzpunkt auf 124—126°.

Die hochschmelzende Modification entsteht gewöhnlich beim Umkrystallisiren aus Wasser. Zur Lösung von einem Theil Estersäure vom Schmelzpunkt 125° sind bei Zimmertemperatur weniger als 618 Theile Wasser, bei 100° weniger als 556 erforderlich. Aus heissem Wasser schied sich zuerst eine milchige Trübung ab, die dann in feinen Nadeln krystallisirte; bei langsamerem Auskrystallisiren wurden glänzende flache Nadeln oder grosse, prismatische, gestreifte Krystalle mit schiefen Endflächen erhalten. Sowohl die Nadeln, als die grösseren Krystalle waren wasserfrei. Erhitzen auf 100° ändert den Schmelzpunkt nicht.

Da Verreiben bei Zimmertemperatur die niedrigschmelzende Estersäure in die hochschmelzende überführt, ist erstere auch noch bei dieser Temperatur die labile Modification, obwohl sie mit überraschender Regelmässigkeit aus organischen Lösungsmitteln krystallisirt. Ob sie bei niedrigeren Temperaturen die stabile Form bildet, habe ich nicht untersucht. Das verschiedene Verhalten der Lösungen in Wasser einerseits, Benzol und Äther anderseits steht wahrscheinlich damit in

Zusammenhang, dass die wässerigen Lösungen weniger leicht übersättigt bleiben.

Beide Formen der β-Hemipinpropylestersäure geben in wässeriger Lösung mit verdünntem Eisenchlorid keine Trübung oder Gelbfärbung; auch mit Bleiacetat gibt die Estersäure keinen Niederschlag. Sie verharrt nach dem Schmelzen gerne im flüssigen Zustande. Ihre Verschiedenheit von der α-Estersäure wurde dadurch bewiesen, dass gleiche Mengen der beiden hochschmelzenden Formen der Propylestersäuren verrieben wurden; das Gemisch zeigte den Schmelzpunkt 87—97° und gab noch deutliche Eisenreaction.

Die Zusammensetzung der β-Estersäure entsprach der Formel $C_{13}H_{16}O_6$.

0·1978 *g* bei 111½—112½° schmelzende und bei 100° getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen über Bleichromat 0·4193 *g* CO_2 und 0·1022 *g* H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	58·20%	57·82%
H	5·99	5·76

Bei 130° geht sie in Hemipinsäureanhydrid über. Im Xylolbade erlitten bei dieser Temperatur 0·0813 *g* Substanz (Schmelzpunkt 111½—112½°) nach 2½ Stunden einen Gewichtsverlust von 0·0135 *g* oder 16·6%; der Rückstand war in der Hitze noch flüssig, erstarrte aber rasch. Als er neuerdings auf 130° erhitzt wurde, schmolz er nicht mehr; nach weiteren 1½ Stunden war der Gewichtsverlust im Ganzen 0·0180 *g* oder 22·1%, nach weiteren drei Stunden 0·0247 *g* oder 30·4% (berechnet 22·39%; die Differenz beruht auf dem Absublimiren des Anhydrids). Der Rückstand schmolz bei 163 bis 164½°, gab beim Sublimiren Nadeln vom Schmelzpunkt 165—166° und nach dem Lösen in Wasser die Reactionen der Hemipinsäure mit Eisenchlorid, Bleiacetat und Silbernitrat. Die Zersetzung der β-Estersäure scheint etwas langsamer zu verlaufen als die der α-Säure; als bewiesen kann das nicht gelten, doch ist es beachtenswerth, dass bei den Äthylestersäuren sich ein Unterschied in demselben Sinne zeigt.

V. Allgemeines über die Esterificirung der Hemipinsäure.

Im Vorstehenden ist der Beweis geliefert, dass es zwei Reihen von Hemipinestersäuren gibt, welche sich am auffälligsten durch die Eisenreaction unterscheiden; die Estersäuren der α-Reihe von der Formel

$$C_6H_2(COOH)(CO_2A)(OCH_3)(OCH_3)\ (1:2:3:4)$$

geben in wässeriger Lösung mit sehr verdünntem Eisenchlorid eine Gelbfärbung und milchige Trübung mit grüner Oberflächenfarbe, die der β-Reihe von der Formel

$$C_6H_2(CO_2A)(CO_2H)(OCH_3)(OCH_3)\ (1:2:3:4)$$

keine Reaction (auch nicht Gelbfärbung).

Wenn in grösserem Umfang bekannt wäre, welche aromatischen Säuren mit Eisenchlorid Gelbfärbung geben und welche nicht, so würde das Auftreten der Eisenreaction in der einen Reihe als ein Argument für die angenommenen Constitutionsformeln dienen können. Leider werden aber gelbe Eisenreactionen gewöhnlich nicht angegeben. Dass Veratrumsäure eine gelbe Eisenreaction gibt, habe ich bereits erwähnt; sie hat wie die α-Hemipinestersäuren die Stellung $COOH : OCH_3 : OCH_3 = 1:3:4$. Auch rein weisse Protocatechudiäthyläthersäure (Schmelzpunkt 165—165½°) aus Fisetin, welche ich Herrn Dr. Herzig verdanke, und *i*-Vanillinsäure (Schmelzpunkt 249—250°) geben mit Eisenchlorid Gelbfärbung. Die Opiansäure, welche wie die β-Hemipinestersäuren die Stellung $COOH : OCH_3 : OCH_3 = 2:3:4$ hat, gibt gleich letzteren mit Eisenchlorid keine Gelbfärbung.

A. Eigenschaften der Hemipinsäureester.

Die β-Estersäuren sind viel stärkere Säuren als die α-Estersäuren. Das geht hervor aus der Messung der Leitfähigkeiten der Methylestersäuren durch Ostwald[1] (*K* für die α-Estersäure 0·016, für die β-Estersäure 0·130), ferner aus der der Äthyl-

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie, *3*, 269 (1889).

und Propylestersäuren. Letztere Messungen verdanke ich Herrn Dr. W. Meyerhoffer, welcher sie mit Bewilligung des Herrn Prof. F. Exner im physikalisch-chemischen Institut der Universität ausgeführt hat. Herr Dr. W. Meyerhoffer theilte mir folgende bei 25° C. bestimmte Werthe mit:

α-Hemipinäthylestersäure.

v	182	364	728	1456
μ	52·76	72·47	95·82	123·6

β-Hemipinäthylestersäure.

v	139·3	278·6	557·2	1114·4
μ	108·6	143·6	178·4	213·2

α-Hemipinpropylestersäure.

v	353·2	706·4	1412·8
μ	83·68	106·5	133·1

β-Hemipinpropylestersäure.

v	165·5	331·0	662·0	1324·0
μ	109·0	143·0	180·5	217·4«.

v bedeutet das Volum der Lösung in Litern für ein Gramm-Moleculargewicht, μ die moleculare Leitfähigkeit, bezogen auf Siemens-Einheiten für den Widerstand.

Daraus berechnen sich folgende Werthe für den Dissociationsgrad in Procenten ($100\,m$) und für die Affinitätscoëfficienten ($K = 100\,k$):

α-Hemipinäthylestersäure ($\mu_\infty = 350$).

v	182	364	728	1456
$100\,m$	15·08	20·71	27·38	35·31
K	0·0147	0·0149	0·0142	0·0132

$K = 0{\cdot}0148.$

β-Hemipinäthylestersäure ($\mu_\infty = 350$).

v	139·3	278·6	557·2	1114·4
$100\,m$	31·03	41·02	50·97	60·91
K	0·100	0·102	0·095	0·085

$K = 0{\cdot}101.$

α-Hemipinpropylestersäure ($\mu_\infty = 349$).

v	353·2	706·4	1412·8
$100\,m$	23·97	30·52	38·15
K.....	0·0214	0·0190	0·0167

$K = 0{\cdot}014$?

β-Hemipinpropylestersäure ($\mu_\infty = 349$).

v	165·5	331·0	662·0	1324·0
$100\,m$	31·23	40·98	51·72	62·30
K...	0·857	0·0859	0·0837	0·0778

$K = 0{\cdot}0858$.

Die Abnahme der Werthe für K in grösserer Verdünnung ist grösstentheils wohl der Beschaffenheit des verwendeten Wassers zuzuschreiben. Dasselbe war nicht weiter gereinigtes destillirtes Wasser des I. chemischen Universitätslaboratoriums, welches nach Herrn Dr. Meyerhoffer die Leitfähigkeit 7×10^{-6} zeigte.

Die Werthe von K nehmen bei den β-Estersäuren mit wachsendem Alkyl ab. Das gleiche zeigt sich in der α-Reihe bezüglich der Methyl- und Äthylestersäure. Die Versuchsresultate bezüglich der α-Propylestersäure sind zur Ermittelung eines genauen Werthes der Constante nicht geeignet, da sie mit steigender Verdünnung stark abnehmen. Der Grund liegt darin, dass die von mir Herrn Dr. Meyerhoffer übergebene Lösung immer wieder krystallisirte und die Krystalle sich dann nur schwer wieder auflösten. Da die Substanz durch anhaltendes Erwärmen mit Wasser zum Theil verseift wird, enthielt die übersättigte Lösung zur Zeit der Messung jedenfalls schon erhebliche Mengen von Hemipinsäure, was die Abnahme der K erklärt, zugleich aber darauf hindeutet, dass alle gefundenen K-Werthe zu gross sein dürften.[1] Ich glaube daher annehmen zu dürfen, dass die Constante der α-Propylestersäure etwas kleiner sein wird als die der α-Äthylestersäure. Auf dieser Annahme beruht der oben eingesetzte, mit einem Fragezeichen versehene Werth.

[1] Vergl. Wakeman, Zeitschrift für physikalische Chemie, *15*, 159 (1894).

Die Schmelzpunkte der bekannten Hemipinsäureester sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Methyl	Äthyl	*n*-Propyl
Neutrale Ester	61—62°	72°	43—45°
α-Estersäuren	121—122°	144—145°	119—120° und 131—132°
β-Estersäuren	137—138°	147½—149°	111½—112½° und 125—125½°

Alle drei homologen Reihen zeigen die bekannte, zuerst von Baeyer[1] ausgesprochene Gesetzmässigkeit, dass der Schmelzpunkt mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome abwechselnd steigt und fällt. Die höheren Schmelzpunkte kommen jenen Verbindungen zu, deren Alkyl eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzt, während bei den sauren Estern der Camphersäure die Äthylabkömmlinge niedriger schmelzen als die Methylabkömmlinge. Die isomeren Estersäuren der Camphersäure zeigen, soweit sie bekannt sind, eine constante Schmelzpunktsdifferenz.[2] Bei den Estersäuren der Hemipinsäure ist das nicht der Fall; vielmehr wechselt die Schmelzpunktsdifferenz zwischen der α- und β-Reihe beim Übergang von Äthyl zu Propyl sogar das Vorzeichen. Dagegen ist die Schmelzpunktsdifferenz der physikalisch isomeren Modificationen der Propylestersäuren in der α- und β-Reihe gleich (12° und 13°).

Physikalische Isomerie ist an der α-Äthylestersäure und an beiden Propylestersäuren beobachtet worden. Die Beständigkeit der niedriger schmelzenden Modificationen scheint mit der Grösse des Alkyls zu wachsen.

Die Löslichkeit der α-Estersäuren in Wasser ist kleiner als die der β-Estersäuren, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Löslichkeit in			
Alkyl	kaltem Wasser		heissem Wasser	
	α-Reihe	β-Reihe	α-Reihe	β-Reihe
Methyl	1 : 457 [3]	1 : 155	1 : 50	1 : weniger als 50
Äthyl	1 : mehr als 700	1 : weniger als 540	1 : 40 bis 1 : 60	1 : weniger als 40
n-Propyl	1 : mehr als 1320	1 : weniger als 618	1 : mehr als 470	1 : weniger als 556

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *10*, 1286 (1877).

[2] Hoogewerff und van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas, *12*. 23 (1893).

[3] Mit einem Molekül Krystallwasser.

Nach Carnelley und Thomson[1] ist von isomeren Verbindungen die niedriger schmelzende auch die löslichere. Die Methyl- und Äthylestersäuren fügen sich diesem Satze nicht, da die α-Verbindungen den niedrigeren Schmelzpunkt, aber auch die geringere Wasserlöslichkeit haben.

Die Estersäuren der β-Reihe sind sämmtlich krystallwasserfrei. In der α-Reihe nimmt die Neigung zur Bindung von Krystallwasser mit steigendem Gewicht des Alkyls ab; denn die Methylestersäure wurde immer mit Krystallwasser (1—$1^1/_2$ Moleküle) erhalten, die Propylestersäure dagegen immer wasserfrei, während die Äthylverbindung sowohl ohne, als auch mit 1 und $1^1/_2$ Molekülen Wasser beobachtet wurde.

Alle Hemipinestersäuren gehen beim Erhitzen in Hemipinsäureanhydrid über. Die α-Estersäuren scheinen sowohl beim Kochen mit Wasser, als auch beim Erhitzen für sich etwas unbeständiger zu sein als die β-Säuren; doch ist dies nicht sicher festgestellt.

Einfache Beziehungen zwischen den Krystallformen der Hemipinsäureester sind nicht ersichtlich. Gemessen sind ausser der Hemipinsäure selbst[2] die α-Estersäuren des Methyls (v. Lang[3]) und Äthyls (zwei Formen, v. Lang[3] und Heberdey[4]), die β-Estersäuren des Methyls (v. Lang[3]), Äthyls (Heberdey[4]) und Propyls (Heberdey[4]), endlich die Neutralester des Methyls (Köchlin[5]) und Äthyls (Köchlin[6]). Bemerkenswerth ist, dass die Ersetzung des Methyls durch Äthyl bei den α-Estersäuren die Symmetrie erhöht, bei den β-Estersäuren dagegen vermindert. In der Camphersäurereihe scheint zwischen den isomeren Estersäuren mit gleichem Alkyl Morphotropie zu bestehen; wenigstens haben die eine Form der *o*-Methylestersäure und die *allo*-Methylestersäure ein Axen-

---

[1] Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1888, S. 251.

[2] v. Lang, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1867, S. 520; vergl. Brezina, Monatshefte für Chemie, *9*, 770 (1888).

[3] Sitzungsberichte der Wiener Akademie, *102*, II, a, 871 ff. (1893).

[4] Siehe diese Mittheilung.

[5] Siehe diese Mittheilung.

[6] Monatshefte für Chemie, *11*, 539 (1890).

verhältniss nahezu gleich, wie bei der von Marshall getroffenen Wahl der Axen unmittelbar ersichtlich ist.[1]

B. Bildung der Hemipinestersäuren.

Die Bildung der Hemipinsäureester erfolgt in der Methyl-, Äthyl- und Propylreihe, soweit dies untersucht wurde, gleichmässig. Man darf daher wohl annehmen, dass auch die nur an einem Alkyl untersuchten Reactionen sich verallgemeinern lassen.

Unter dieser Voraussetzung lassen sich folgende Sätze aufstellen:[2]

1. Durch Oxydation der sogenannten wahren Opiansäureester entstehen ausschliesslich α-Hemipinestersäuren (II. *A*, III. *A* *).

Auf dieser Reaction beruhen die beiden Reihen von Estersäuren zugeschriebenen Constitutionsformeln. Der Beweis ist nur dann zwingend, wenn man erstens die Richtigkeit der von mir aufgestellten Formeln der Opiansäureester zugibt, und zweitens annimmt, dass beide Reihen von Hemipinestersäuren normale Monoester einer Dicarbonsäure sind. Ich komme auf diese Punkte noch zurück.

Eine Beziehung zwischen den ψ-Estern der Opiansäure und den Hemipinestersäuren ist bisher nicht mit Sicherheit hergestellt (II. B.). Die von mir früher[3] mit aller Reserve gemachte Angabe über die Oxydation des Opiansäureäthyl-ψ-Esters harrt noch der Überprüfung. Die damals erhaltene Estersäure war, wie nunmehr nach Feststellung der Eigenschaften der Hemipinäthylestersäuren behauptet werden kann, α-Estersäure; denn sie gab die Eisenreaction, schmolz bei 143 bis 144° und enthielt ein Molekül Krystallwasser. Dieses

[1] Journal of the Chemical Society, *61*, 1089, 1094 (1892); vergl. auch Osann, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *25*, 1808 (1892) und *26*, 289 (1893).

[2] Jene Abschnitte dieser Mittheilung, welche das zugehörige experimentelle Material enthalten, sind den Sätzen in Klammern beigefügt. II. bezieht sich immer auf Methyl-, III. auf Äthyl-, IV. auf Propylverbindungen. Diejenigen Capitel, aus denen die günstigsten Versuchsbedingungen zu entnehmen sind, sind mit einem Stern bezeichnet.

[3] Monatshefte für Chemie, *13*, 264 (1892).

Resultat würde mit den aufgestellten Formeln in Widerspruch stehen; ich vermuthe aber, dass der angewandte rohe ψ-Ester mit etwas wahrem Ester verunreinigt war.

2. Die Einwirkung der Alkohole auf Hemipinsäureanhydrid liefert α-Estersäuren (II. *C**, III.,[1] IV. *A*) und daneben wahrscheinlich kleine Mengen vor β-Estersäuren (II. *C* und besonders IV. *A*).

Hemipinsäure wird beim Kochen mit Methylalkohol nicht esterificirt (II. *C*). Ob beim Kochen von Hemipinsäure mit höher siedenden Alkoholen Esterificirung eintritt, ist nicht untersucht, aber jedenfalls für jene Alkohole wahrscheinlich, bei deren Siedepunkt die Hemipinsäure in das Anhydrid übergeht.

3. Beim Kochen von saurem Kaliumhemipinat mit Alkohol und Jodalkyl wird α-Estersäure gebildet (III. *C*); die Reaction tritt jedoch sehr unvollständig ein. Wirken dieselben Körper im Einschmelzrohr bei 100° aufeinander ein (II. *F*), so schreitet die Esterificirung weiter vor (vielleicht allerdings zum Theil wegen der stärkeren dissociirenden Kraft des bei diesem Versuche angewendeten Methylalkohols); es werden dann aber auch Neutralester und β-Estersäure gebildet, letztere in untergeordnetem Masse.

Man darf wohl das Auftreten der beiden letzteren Producte einer Nebenreaction zuschreiben; das Jodalkyl setzt sich mit dem Alkohol und den vorhandenen Wasserspuren theilweise unter Bildung von Jodwasserstoff um, und dieser wird im Vereine mit dem Alkohol auf die aus dem Salz entstandene Hemipinsäure geradeso wirken wie Chlorwasserstoff und Alkohol (II. *D*). Ein ähnlicher Einfluss der Nebenreactionen ist bei der Einwirkung von Jodmethyl und Alkohol auf opiansaures Blei wahrscheinlich gemacht worden.[2] Vielleicht findet auch directe Überführung der α-Estersäure in Neutralester durch das Jodalkyl unter Bildung von Jodwasserstoff statt; eine experimentelle Stütze dieser Annahme liegt bisher nicht vor.

4. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Alkohol auf Hemipinsäure liefert im Gegensatz zu den unter 2. und 3. be-

---

[1] Einleitung.

[2] Monatshefte für Chemie, *13*, 706 (1892).

sprochenen Reactionen als primäres Product die β-Estersäure; bei fortgesetzter Einwirkung entsteht auch Neutralester, der dann zum Theil unter Bildung von α-Estersäure verseift wird (II. *D**, III. *B**, IV. *B**).

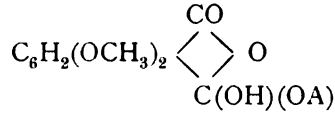
5. Durch Verseifung der Neutralester entstehen α-Estersäuren (II. *G*, II. *H**, III. Einleitung).

Vom Standpunkte der Theorie aus ist über die Bildungsweisen der Estersäuren Folgendes zu bemerken:

In den nach 1. erhaltenen Estersäuren muss sich das Alkyl jedenfalls an jenem Kohlenstoffatom befinden, an dem es in den entsprechenden Opiansäureestern gebunden war, da eine Umlagerung des Alkyls bei dieser Reaction nicht anzunehmen ist. Wenn daher die isomeren Estersäuren sich dadurch unterscheiden, dass die Alkyle in verschiedene Carboxyle eingetreten sind, so kann bei dieser Reaction nur eine Estersäure entstehen, übereinstimmend mit der Erfahrung. Würden die isomeren Estersäuren die Formeln

$$C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)(COOA)$$

und



besitzen, so wäre die Bildung isomerer Estersäuren bei der Oxydation der Opiansäureester nicht ausgeschlossen.

Über die unter 2. angeführte Bildungsweise lässt sich a priori nichts vorhersagen. Der Versuch lehrt, dass dasjenige eintritt, was man vielleicht von vorneherein für das Wahrscheinlichere zu halten geneigt sein wird: es wird ganz überwiegend das »stärkere« Carboxyl esterificirt. Denn die als Hauptproduct entstehende α-Säure ist in Lösung weniger dissociirt als die β-Säure und hat daher das »schwächere« Carboxyl in nichtesterificirtem Zustande.

Auch das Ergebniss der unter 5. erwähnten Reaction lässt sich theoretisch nicht begründen. Der Versuch ergibt, dass das Alkyl vom schwächeren Carboxyl abgespalten wird.

Bei der unter 3. besprochenen Reaction lässt sich das Resultat theoretisch vorhersehen.

Über den Grad der elektrolytischen Dissociation von Salzen in alkoholischen Lösungen ist nichts Zuverlässiges bekannt; man kann sich daher vorstellen, dass das Jodalkyl mit den Ionen des sauren Kaliumhemipinats oder mit dem nicht dissociirten Salz reagirt. Beide Annahmen führen zu demselben Resultat.

Nimmt man an, dass die Reaction mit den Ionen stattfindet, so kommen die Ionen $\overset{+}{K}$ und $C_6H_2(OCH_3)_2(\overset{-}{COO})(COOH)$ in Betracht; die Bildung grösserer Mengen des zweiwerthigen Hemipinsäure-Ions ist in der verhältnissmässig concentrirten alkoholischen Lösung nicht anzunehmen, da nach Trevor[1] saure Alkalisalze zweibasischer Säuren selbst in verdünnten wässerigen Lösungen Wasserstoff-Ionen nur in ganz untergeordnetem Masse bilden. Bei der Hemipinsäure wird die Bildung zweiwerthiger Ionen überdiess durch die Ortho-Stellung der Carboxyle erschwert.[2] Sollten übrigens zweiwerthige Ionen in bedeutender Menge vorhanden sein,[3] so wären sie für die Frage, welche der beiden Estersäuren als primäres Reactionsproduct entsteht, gleichgiltig.

Dem einwerthigen Hemipinsäure-Ion kommt aber vorwiegend die Constitution $C_6H_2(COOH)(\overset{-}{COO})(OCH_3)(OCH_3)$ (1:2:3:4) zu, gleichgiltig, ob es aus dem sauren Kalisalz oder aus der freien Säure entstanden ist (der Vorgang der Salzbildung in dissociirten Lösungen besteht ja nur in der Vereinigung der Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen). Dass das in der Stellung 2 befindliche Carboxyl als dissociirt zu betrachten ist, ergibt sich aus der allgemeinen Erfahrungsthatsache, dass die Nachbarschaft sauerstoffhaltiger Gruppen die Dissociationstendenz jener Gruppen, welche Wasserstoff-Ionen abspalten können, erhöht. Insbesondere wird bei aromatischen Säuren die Dis-

---

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie, *10*, 339 (1892).

[2] Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., II, 803.

[3] Vergl. Noyes, Zeitschrift für physikalische Chemie, *11*, 495 (1893) und *13*, 417 (1894).

sociationstendenz erhöht[1] durch Carboxyl in der Ortho-Stellung (man vergleiche Bonzoësäure und Phtalsäure, *o*-Nitrobenzoësäure und α-Nitrophtalsäure, *m*-Nitrobenzoësäure und β-Nitrophtalsäure) und durch Methoxyl in der Ortho-Stellung (vergl. Benzoësäure und Salicylmethyläthersäure) oder Meta-Stellung (vergl. *p*-Oxybenzoësäure und Vanillinsäure), dagegen vermindert durch Methoxyl in der Para-Stellung (vergl. *m*-Oxybenzoësäure und *i*-Vanillinsäure, Benzoësäure und Anissäure). Die Dissociationstendenz beider Carboxyle der Hemipinsäure wird befördert durch eine orthoständige Carboxyl- und eine metaständige Methoxylgruppe; eine zweites Methoxyl wirkt auf das Carboxyl 1 schwächend, weil es Para-Stellung hat, auf das Carboxyl 2 dagegen verstärkend, weil es sich in Ortho-Stellung befindet. Überdies hat das Carboxyl 1 nur eine sauerstoffhaltige Gruppe in Ortho-Stellung, das Carboxyl 2 dagegen zwei, welch letzterer Umstand die Dissociation sehr verstärkt (vergl. benachbarte Resorcincarbonsäure, Phloroglucincarbonsäure, Dibromgallussäure).

Es ist allerdings wahrscheinlich, dass in geringem Masse auch das isomere einwerthige Ion

$$C_6H_2(\bar{C}OO)(COOH)(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)$$

auftreten wird. Ich glaube aber annehmen zu dürfen, dass dieses Ion nur etwa 10% der gebildeten einwerthigen Hemipinsäure-Ionen ausmachen wird.[2]

Hiernach würde die Reaction zwischen dem sauren Kaliumhemipinat und Jodalkylen wesentlich nach der Gleichung verlaufen:

$$C_6H_2(COOH)(\bar{C}OO)(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)+\dot{K}+AJ =$$
$$C_6H_2(COOH)(COOA)(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)+\dot{K}+\bar{J},$$

[1] Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, *3*, 246—249, 253, 257, 259, 266, 376—378 (1889). Leider ist es nicht ganz unzweifelhaft, ob die Säure mit der ungewöhnlich hohen Affinitätsconstante 5·0 (l. c. S. 249) wirklich benachbarte Resorcincarbonsäure war; es wird ihr zwar die Stellung 1 : 2 : 6, aber der Name β-Resorcylsäure gegeben. Letztere Säure hat aber die Stellung 1 : 2 : 4; auch die angegebene Darstellungsmethode der Säure 1 : 2 : 6 mit Kaliumhydrocarbonat liefert β-Resorcylsäure.

[2] Vergl. meine Mittheilung: Über die Affinitätsconstanten der mehrbasischen Säuren und der Estersäuren.

das heisst, es muss sich α-Estersäure bilden, wie es auch der Versuch ergibt, solange nicht Nebenreactionen eintreten.

Nimmt man an, dass das Jodalkyl mit nichtdissociirtem Kalisalz reagirt, so ist zu beachten, dass das Salz sich wesentlich nach der Gleichung

$$C_6H_2(COOH)(COOK)(OCH_3)_2 = C_6H_2(COOH)(\bar{C}O\bar{O})(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4) + \dot{K}$$

dissociirt. Da kein Grund vorliegt, bei der Dissociation eine Umlagerung anzunehmen, so wird auch dem nichtdissociirten Salz grösstentheils die Formel

$$C_6H_2(COOH)(COOK)(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)$$

zukommen, und die Einwirkung von Jodalkyl darauf wird ebenfalls α-Estersäure liefern müssen.

VI. Die Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol.

Analog dem eben Besprochenen ist die Bildung der α-Estersäuren bei allen Reactionen zu erwarten, bei welchen die Bildung einwerthiger Hemipinsäure-Ionen ins Spiel kommt. Da die unter 4. besprochene Reaction aber in erster Linie β-Estersäuren liefert, so folgt daraus, dass sie von anderer Art sein muss. Dafür sprechen auch andere Gründe. Die Reaction zwischen Hemipinsäure und Alkohol tritt nur bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, nicht aber in Abwesenheit desselben ein (II. *C*, erstes Alinea). Würde es sich um eine Reaction nach der Gleichung

$$C_6H_2(COOH)(\bar{C}O\bar{O})(OCH_3)_2 + \dot{H} + AOH = C_6H_2(COOH)(COOA)(OCH_3)_2 + H_2O$$

handeln, so müsste das Umgekehrte der Fall sein, da die Gegenwart des Chlorwasserstoffs die Dissociation der Hemipinsäure auf ein sehr geringes Mass reducirt. Die interessanten Beobachtungen von V. Meyer und Sudborough[1] über die Esterbildung bei aromatischen Säuren zeigen ebenfalls, dass

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *27*, 510, 1580, 3146 (1894).

die Alkylirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol von anderer Art ist, als die mit Halogenalkylen und Salzen.

Es sei daran erinnert, dass nach Friedel[1] bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff wirklich der Alkohol und nicht das in geringer Menge entstehende Alkylchlorid reagirt. Das Verhalten der Hemipinsäure bildet eine Bestätigung dieser Auffassung; wenn das Alkylchlorid wirksam wäre, so wären α-Estersäuren zu erwarten, da dann die Reaction der Einwirkung von Jodalkyl auf das saure Kalisalz analog wäre. Es ist wohl möglich, dass die in zweiter Linie stattfindende Bildung von α-Estersäuren zum Theil auf Rechnung des gebildeten Alkylchlorids zu setzen ist.

Der eben aufgestellten Bedingung für eine Theorie des Esterificirungsverfahrens mit Alkohol und Chlorwasserstoff, dass der Vorgang ohne Inanspruchnahme einwerthiger Hemipinsäure-Ionen verlaufen muss, entsprechen die Annahmen von Friedel[1] und von Henry.[2]

Nach Friedel bildet sich zuerst Säurechlorid, welches dann auf den Alkohol einwirkt. Das setzt voraus, dass aus dem Molekül der Säure nicht ein Wasserstoff-Ion wie bei der elektrolytischen Dissociation, sondern Hydroxyl abgespalten wird. Welche Bedingungen den Austritt von Hydroxyl aus einem Säuremolekül erleichtern, wissen wir nicht; es ist aber gar nicht unwahrscheinlich, dass manche Umstände, welche die Bildung von Wasserstoff-Ionen erleichtern, die Hydroxylabspaltung erschweren, und umgekehrt, oder mit anderen Worten, dass das schwächere Carboxyl mit Chlorwasserstoff und Alkohol leichter reagirt als das stärkere. Diese Annahme würde ohneweiters erklären, warum Hemipinsäure bei dieser Reaction β-Estersäuren gibt. Analog müssten auch die Versuche von V. Meyer und Sudborough gedeutet werden; dass Chlorwasserstoff und Alkohol jene Carboxyle, deren beide Ortho-Stellungen durch Chlor, Brom, Methyl, Carboxyl oder die Nitrogruppe besetzt sind, nicht esterificirt, würde darauf beruhen,

[1] Zeitschrift für Chemie. *12*, 488 (1869); vergleiche auch Sapper, Annalen der Chemie, *211*, 209 (1882).

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *10*, 2041 (1877).

dass Chlorwasserstoff aus diesen Carboxylen nicht Hydroxyl abzuspalten vermag. In der That spalten diese Carboxyle leicht Wasserstoff-Ionen ab. Nicht bloss Chlor, Brom, die Nitrogruppe und Carboxyl, sondern auch Methyl in der Ortho-Stellung (siehe Benzoësäure und *o*-Toluylsäure, methylirte Pyridincarbonsäuren) erhöht die Affinitätsconstanten der Säuren und die doppelte Ortho-Stellung wirkt besonders kräftig, wie bereits erwähnt. Die Versuche würden aber zugleich ergeben, dass die Leichtigkeit der Ionisirung und die Schwierigkeit der Hydroxylabspaltung nicht vollkommen parallel gehen; denn Hydroxyl, welches auf die Affinitätsconstanten in demselben Sinne wirkt, und zwar stärker als Methyl, hindert die Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol jedenfalls nicht so sicher, wie die erwähnten Substituenten. Wenn aber die Annahme über den Zusammenhang der Ionisirung und Hydroxylabspaltung nicht aufrecht erhalten werden kann, so scheint eine einheitliche Erklärung der Thatsachen auf Grund der Friedelschen Hypothese schwierig. Die von V. Meyer in Aussicht gestellten Leitfähigkeitsbestimmungen werden wahrscheinlich die Unmöglichkeit darthun, mittelst der aufgestellten Hilfshypothese die Friedel'sche Theorie mit den Beobachtungen in Übereinstimmung zu bringen.

Der wesentliche Inhalt der Henry'schen Anschauung, nämlich die Annahme, dass bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol zuerst eine Anlagerung an den Carbonylsauerstoff erfolgt, erklärt ebenfalls den Unterschied zwischen dieser Esterificirungsmethode und der Esterbildung aus Salzen. Gleichgiltig, ob man mit Henry Anlagerung von Alkohol oder vielleicht Anlagerung von Chlorwasserstoff annehmen mag, jedenfalls ist einleuchtend, dass die Reaction durch die Raumerfüllung benachbarter Gruppen leichter gestört werden wird, als der Austausch eines Metallions gegen Alkyl. Diese Anschauung unterscheidet sich von der V. Meyer'schen[1] dadurch, dass ich annehme, die complicirte Zwischenreaction könne durch räumliche Hindernisse vereitelt werden, während nach V. Meyer die benachbarten Gruppen durch ihre Raumerfüllung

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *27*, 1586 (1894).

den directen Eintritt der Alkylgruppen an die Stelle des Wasserstoffes verhindern, die Ersetzung von Silber durch Alkyl aber nicht, weil das Silberatom unter allen Umständen den nothwendigen Platz erlange und dadurch auch Raum für das Alkyl schaffe.

Jedenfalls steht das vorliegende Beobachtungsmaterial mit der Annahme, dass die Raumerfüllung der benachbarten Gruppen von Einfluss ist, in guter Übereinstimmung. Unter Benützung der Kopp'schen Atomvolumina ist das Volum von COOH 36·5, NO_2 33, Br 27·8, CH_3 27·5, Cl 22·8, OH 13·3, H 5·5. Die vier Gruppen mit dem grössten Volum wirken, soweit bekannt, ausnahmslos im Sinne der V. Meyer'schen Regel, Chlor fast immer (Ausnahme Tetrachlorphtalsäure); Hydroxyl hat noch Einfluss, ohne aber die Reaction völlig zu hindern (Thymotinsäure).[1] Wasserstoff ist wirkungslos.

Methoxyl scheint ungefähr wie Hydroxyl zu wirken; denn in der Hemipinsäure bewirkt es, dass zuerst β-Monoester entsteht (alkylirtes Carboxyl zwischen Carboxyl und Wasserstoff), vermag aber die Bildung des neutralen Esters (zweites Carboxyl zwischen Carboxyl und Methoxyl) nicht zu hindern. Bei der Opiansäure, deren Carboxyl zwischen der Aldehydgruppe (Volum 28·7) und Methoxyl steht, hindert es die Methylirung der Carboxylgruppe, indem in der Kälte nur ψ-Ester entsteht.[2] Da der Einfluss des Hydroxyls in der Hitze kleiner zu werden scheint (vergleiche Salicylsäure, Thymotinsäure), ist es wohl denkbar, dass die Reaction bei der Opiansäure in der Hitze auch wahre Ester geben wird; ich beabsichtige das zu untersuchen.

Dass das Methoxyl (Volum 35·3) nicht so wirksam ist wie die Nitrogruppe, wird ähnlich zu erklären sein wie das verschiedene Verhalten der Mesitylencarbonsäure und Mesitylessigsäure.[3]

[1] Die Unwirksamkeit des Hydroxyls (im Gegensatz zu Chlor oder Methyl) bei der Oximirung substituirter Chinone ist schon von Kehrmann (Journal für prakt. Chemie, N. F., *40*, 261 [1889]) bemerkt worden und findet ebenfalls durch die Atomvolumina ihre einfache Erklärung.

[2] Monatshefte für Chemie, *13*, 712 (1892).

[3] V. Meyer und Sudborough, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *27*, 1587 (1894).

Wenn der Einfluss der Raumerfüllung benachbarter substituirter Gruppen durch die Auffassung des Esterificirungsprocesses nach Henry zu erklären ist, so ist zu erwarten, dass ähnliche Verhältnisse auch bei der Ersetzung des Carbonylsauerstoffes durch voluminöse Gruppen, z. B. bei der Darstellung von Imidoäthern, Amidinen oder Amidoximen (insbesondere mit substituirtem Imid-, beziehungsweise Oximwasserstoff) zum Vorschein kommen werden.[1] Auch Anlagerungsreactionen bei diorthosubstituirten Aldehyden könnten möglicherweise vergleichbare Erscheinungen darbieten.

Es scheint nicht ganz ausgeschlossen, dass auch zwischen der Anlagerungsfähigkeit des Carbonylsauerstoffes und der Fähigkeit der Säuren, Krystallwasser aufzunehmen, ein Zusammenhang besteht. Letztere Fähigkeit kommt ja besonders den sauerstoffhältigen unter den organischen Verbindungen zu, und es ist wohl denkbar, dass das Krystallwasser die räumliche Nachbarschaft sauerstoffhältiger Gruppen aufsucht (Salze ausgenommen). Indess ist in der vorliegenden Frage mit dieser Auffassung nicht viel anzufangen, da auch die Mehrzahl der von V. Meyer und Sudborough untersuchten esterificirbaren Säuren kein Krystallwasser enthält. Immerhin ist von den nicht esterificirbaren Säuren keine einzige in der zweiten Auflage von Beilstein's Handbuch als krystallwasserhältig aufgeführt. Die Phloroglucincarbonsäure, welche ein Molekül Wasser bindet, kann nicht mit Sicherheit als nicht esterificirbar betrachtet werden, da sie dabei Kohlensäure abspaltet; überdies könnte die Krystallwasserbindung auf Rechnung der Hydroxyle gesetzt werden. Auch bei den Hemipinestersäuren stimmt diese Anschauung. Da alkylirtes Carboxyl die Bindung von Krystallwasser erfahrungsgemäss nicht begünstigt, ist die Wasserbindung nur dann wahrscheinlich, wenn das durch Chlorwasserstoff und Alkohol esterificirbare Carboxyl frei ist, also bei den α-Estersäuren, übereinstimmend mit der Erfahrung.

[1] Die Bildung von Imidoäthern aus Nitrilen wird schon durch einmalige Ortho-Substitution gehindert, wie Pinner (Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *23*, 2917 [1890]) an den Nitrilen der Homophtalsäure, *i*-Xylidinsäure und α-Naphtoësäure gefunden hat.

Es sei noch daran erinnert, dass einige Phenole (beide Naphtole, Anthrol,[1] Phloroglucin[2] durch Chlorwasserstoff und Alkohol ätherificirt werden. Die Friedel'sche Auffassung lässt sich auf diese Thatsache nicht anwenden, da die Bildung beispielsweise von Chlornaphtalin als Zwischenproduct kaum denkbar ist. Die von mir gemachte Annahme, dass die Reaction umso schwerer eintritt, je leichter die Ionenspaltung eintritt, trifft auch nicht zu. Zwar ist das verhältnissmässig stark saure *o*-Nitrophenol[3] nicht ätherificirbar,[4] aber Phenol, welches jedenfalls schwächer sauer ist als Phloroglucin, auch nicht. Das ist jedoch kein Beweis gegen die Friedel'sche Auffassung in ihrer Anwendung auf Säuren. Es ist wohl denkbar, dass bei den Phenolen im Gegensatz zu den Säuren die Reaction durch das gebildete Alkylchlorid bewirkt wird.

Die Henry'sche Auffassung könnte durch Annahme der intermediären Bildung eines Ketodihydrokörpers auf die Phenole übertragen werden. Gleichgiltig, ob man diese Hypothese annehmen mag oder nicht, scheint bis jetzt die Henry'sche Annahme sich den Thatsachen besser anzuschmiegen als die Friedel'sche.

In den vorstehenden Erörterungen über die Esterificirbarkeit mit Alkohol und Chlorwasserstoff ist übrigens noch ein vielleicht in Betracht kommender Umstand nicht erwähnt worden, nämlich die Geschwindigkeit der Esterificirung und der Verseifung des gebildeten Esters durch den Chlorwasserstoff. Ob hiedurch in einzelnen Fällen die Möglichkeit der Esterbildung in entscheidendem Masse beeinflusst wird, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden; doch liegt bis jetzt keine Thatsache vor, welche dafür sprechen würde.

---

[1] Liebermann und Hagen, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *15*, 1427 (1882).

[2] Will und Albrecht, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *17*, 2107 (1884).

[3] Affinitätsconstanten siehe bei Bader, Zeitschrift für physikalische Chemie, *6*, 296 (1890).

[4] Liebermann und Hagen, l. c.

VII. Allgemeines über die Bildung der sauren Ester asymmetrischer Dicarbonsäuren.

Von den asymmetrischen Dicarbonsäuren ist ausser der Hemipinsäure nur die Camphersäure bezüglich der Esterbildung genauer untersucht. Die im folgenden gegebene Zusammenstellung der Reactionen zur Bildung saurer Ester kann daher nur als ein Versuch zur vorläufigen Orientirung in diesem Gebiete betrachtet werden.

Die zwei Reihen von sauren Camphersäureestern sind von Brühl durch die Vorsilben ortho und allo unterschieden worden. Die Bildungsweisen der Estersäuren der Hemipinsäure und Camphersäure zeigen wesentliche Verschiedenheiten. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Alkohol auf die Säure und die Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid geben bei der Camphersäure die gleiche (*ortho*-) Estersäure, bei der Hemipinsäure die beiden Isomeren; anderseits liefern die Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid und die Verseifung des Neutralesters bei der Camphersäure verschiedene Estersäuren, bei der Hemipinsäure die gleiche (α-) Estersäure.

Ich bezeichne im Folgenden als α-Estersäuren jene Estersäuren, welche die kleinere Affinitätsconstante haben. Auf Grund der Messungen von Walker[1] sind daher die *o*-Estersäuren der Camphersäure als α-Estersäuren, die *allo*-Estersäuren als β-Estersäuren zu betrachten.

Es muss vorausgeschickt werden, dass im Allgemeinen bei jeder Reaction die Bildung beider Isomeren möglich ist; das eine davon wird umsomehr überwiegen, je verschiedener die beiden Carboxyle sind. Das in geringerer Menge auftretende zweite Isomere ist im Folgenden nicht berücksichtigt, zumal nach den bisherigen Erfahrungen häufig das Hauptproduct derart überwiegt, dass das Nebenproduct überhaupt nicht sicher nachweisbar ist.

---

[1] Journal of the Chemical Society, *61*, 1089 und 1094 (1892).

A. Einwirkung der Halogenalkyle auf saure Salze.

Diese Reaction soll nach den früher (V. *B.*) gegebenen Erörterungen α-Estersäuren liefern. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung kann gegenwärtig nur das Verhalten der Hemipinsäure angeführt werden.

B. Einwirkung von Alkoholen und Schwefelsäure auf die Säuren.

Nach der herrschenden Auffassung wird bei dieser Reaction Alkyl gegen Wasserstoff ausgetauscht, gleichgiltig, ob die Alkohole selbst oder die zuerst gebildeten Alkylschwefelsäuren auf die Säure einwirken. Bei der ersteren Annahme ist die Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel zu betrachten, welches die Vereinigung des als Ion abspaltbaren Wasserstoffes der Säure mit dem Hydroxyl des Alkohols bewirkt. Bei der zweiten Annahme ist die Reaction analog der unter *A.* besprochenen. Es ist daher anzunehmen, dass jenes Carboxyl in Reaction tritt, welches leichter Wasserstoff abgibt, oder mit anderen Worten, es ist die Bildung von α-Estersäuren zu erwarten. Das ist auch bei der Camphersäure der Fall.[1]

Wenn die dargelegte Auffassung der Reaction richtig ist, so ist es als wahrscheinlich zu betrachten, dass jene einbasischen Säuren, welche mit Chlorwasserstoff nicht in die Ester übergeführt werden können, doch mit Schwefelsäure esterificirbar sind.

Bisher ist jedoch auch eine zweite Auffassung keineswegs ausgeschlossen, nämlich die, dass die Esterification mit Schwefelsäure gleich der mit Chlorwasserstoff eine Anlagerungsreaction ist.

Unter Umständen, nämlich wenn zweibasische Säuren unter den Versuchsbedingungen in Anhydrid übergehen, könnte die Esterificirung mit Schwefelsäure identisch werden mit der Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid.

---

[1] Malaguti, Annalen der Pharmacie, *22*, 33 (1837) (siehe auch Brühl Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *24*, 3409); Loir, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1852, S. 464 und für 1853, S. 431; Walker, Journal of the Chemical Society, *61*, 1088 (1892).

Das Verhalten der Hemipinsäure und *s*-Tribrombenzoësäure gegen Alkohol und Schwefelsäure spricht dafür, dass Schwefelsäure wie Chlorwasserstoff wirkt; näheres hoffe ich demnächst mittheilen zu können.

C. Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff auf die Säuren.

Welche Umstände den Verlauf dieser Reaction beeinflussen können, ist bereits im Abschnitt VI besprochen worden. Es ergab sich, dass unter Annahme der Friedel'schen Anschauung die Leichtigkeit der Abspaltung von Hydroxyl aus der Säure, auf Grund der Henry'schen Theorie dagegen die räumliche Configuration des Moleküls in Betracht kommt. Diese beiden Umstände stehen nicht in directem Zusammenhang mit der elektrolytischen Dissociirbarkeit der Carboxyle (der erstere wenigstens dann nicht, wenn die von mir früher unter Vorbehalt erwähnte Annahme aufgegeben wird, dass jenes Carboxyl leichter Hydroxyl abspaltet, dessen elektrolytische Dissociation geringer ist). Da aber die Affinitätsconstanten als Grundlage der Eintheilung in α- und β-Estersäuren angenommen wurden, ist es keineswegs nothwendig, dass alle asymmetrischen Dicarbonsäuren bei der Esterification mit Chlorwasserstoff und Alkohol β-Estersäuren als erstes Reactionsproduct geben.

Die Camphersäure gibt in der That α-Estersäuren.[1] Das ist ein weiterer Grund gegen die erwähnte Annahme über die Hydroxylabspaltung als Hilfshypothese für die Friedel'sche Theorie. Es fehlt daher bis jetzt eine Hypothese, welche unter Zugrundelegung der Friedel'schen Theorie eine einheitliche Erklärung des Verhaltens der asymmetrischen Dicarbonsäuren und des Gesetzes von V. Meyer und Sudborough ermöglichen würde.

Die Theorie von Henry stimmt mit dem Verhalten der Hemipinsäure und der di-orthosubstituirten aromatischen Mono-

[1] Brühl, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *24*, 3409 (1891); Friedel, ebendort, *25*, Rf. 107 (1892); Haller, ebendort, *25*, Rf. 665 (1892); Brühl und Braunschweig, ebendort, *25*, 1807 (1892); Hoogewerff und van Dorp, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, *12*, 23 (1893).

carbonsäuren überein. Ob sie auch das Verhalten der Camphersäure erklären kann, lässt sich aus verschiedenen Gründen nicht entscheiden. Erstens ist nicht sicher festgestellt, ob die α-Estersäuren das primäre Reactionsproduct sind. Zweitens ist die Constitution der Camphersäure nicht mit genügender Sicherheit bekannt und noch weniger die der Estersäuren. Brühl und Braunschweig[1] haben zwar Constitutionsformeln für letztere aufgestellt; doch sind ihre Gründe nicht genügend beweiskräftig, auch wenn die Ballo'sche Camphersäureformel richtig ist. Auch die Leitfähigkeiten der Estersäuren sind für die Constitutionsbestimmung vorläufig nicht verwertbar. Endlich fehlen vergleichbare Beobachtungen über die Esterification mit Chlorwasserstoff und Alkohol bei verwandten Säuren, welche den Untersuchungen von V. Meyer und Sudborough über aromatische Säuren an die Seite gestellt werden könnten.

Auch die Beobachtungen an der *i*-Camphersäure[2] und Oxycamphocarbonsäure[3] sind für den vorliegenden Zweck nicht verwerthbar. Bisher steht daher keine Thatsache im Widerspruch mit der Annahme, dass bei asymmetrischen Dicarbonsäuren zuerst jenes Carboxyl esterificirt wird, dessen benachbarte Gruppen den kleineren Raum einnehmen.

D. Einwirkung von Alkoholen oder Natriumalkoholaten auf Säureanhydride.

Bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride gibt Hemipinsäure ganz überwiegend, Camphersäure[4] ausschliesslich α-Estersäuren. Vielleicht darf auch die Cinchomeronsäure[5] angereiht werden, da die erhaltenen Estersäuren eine viel kleinere Affinitätsconstante besitzen als die freie Säure;[6] wegen der mannigfachen Anomalien, welche bei den Affinitätscon-

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *25*, 1812 (1892).

[2] Friedel, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *25*, Rf. 107 (1892).

[3] Haller, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *22*, Rf. 576 (1889).

[4] Brühl und Braunschweig, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, *26*, 286 (1893).

[5] Goldschmiedt und Strache, Monatshefte für Chemie, *10*, 157 (1889).

[6] Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, *3*, 389 (1889); Bethmann, ebendort, *5*, 417 (1890).

stanten stickstoffhältiger Säuren beobachtet wurden,[1] ist dieser Schluss nicht ganz sicher, wenn auch die Bestimmung der Affinitätsconstanten der Cinchomeronsäure und ihrer Estersäuren keine besonders auffälligen Erscheinungen dargeboten hat.

Die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Campher-säureanhydrid hat ebenfalls α-Estersäuren ergeben.[2]

Dass Alkohole und Natriumalkoholate dieselben Estersäuren geben, erschwert die Erklärung des Reactionsverlaufes. Es erscheint am wahrscheinlichsten, dass Alkohole bei der Anlagerung an Säureanhydride in Alkyl und Hydroxyl gespalten werden, ähnlich wie bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren:

$$A—OH+JH = AJ+HOH.$$

Als Spaltungsstücke der Natriumalkoholate sind dagegen dieselben Reste (AO und Na) anzunehmen, welche bei ihrer Bildung in Betracht kommen:

$$AO—H+Na = AONa+H.$$

Nimmt man ferner an, dass bei der Anlagerung an Säureanhydride immer dieselbe Bindung zwischen Anhydridsauerstoff und Carboxyl gelöst wird, so würde die Bildung der Estersäuren nach den Gleichungen stattfinden:

$$X\begin{cases}CO—O— & (\alpha)\\ CO— & (\beta)\end{cases} + \begin{matrix}A\\ |\\ OH\end{matrix} = X\begin{cases}COOA & (\alpha)\\ COOH & (\beta)\end{cases} \qquad (I.)$$

und

$$X\begin{cases}CO—O— & (\alpha)\\ CO— & (\beta)\end{cases} + \begin{matrix}Na\\ |\\ OH\end{matrix} = X\begin{cases}COONa & (\alpha)\\ COOA & (\beta)\end{cases} \qquad (II.)$$

das heisst, die Einwirkung von Alkohol und von Natriumalkoholat müsste verschiedene Estersäuren geben. Wenn das

[1] Vergl. Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, *3*, 386 (1889); Walden, ebendort, *8*, 482 (1891).

[2] Cazeneuve, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *26*, Rf. 87 (1893); Walker, Journal of the Chemical Society, *61*, 1089 (1892); Brühl und Braunschweig, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *26*, 286 (1893); Hoogewerff und van Dorp, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, *12*, 23 (1893).

stärkere (elektrolytisch dissociirbarere) Carboxyl mit α bezeichnet wird, so erklären die Formeln zwar die Reaction mit Alkohol, aber nicht mit Natriumalkoholat, da in beiden Fällen α-Estersäuren gebildet werden.

Zur Erklärung des Widerspruches mit der Erfahrung können folgende Annahmen dienen:

1. Die Aufspaltung der Anhydridbildung erfolgt in verschiedener Weise, je nachdem die Flüssigkeit sauer oder alkalisch ist; in saurer Lösung (Einwirkung von Alkohol) bleibt der Anhydridsauerstoff am Carbonyl des stärkeren Carboxyls wie in Gleichung I, in alkalischer Lösung (Einwirkung von Natriumalkoholat) ist es umgekehrt:

$$X\begin{cases}CO- & (\alpha)\\ CO-O- & (\beta)\end{cases} + \begin{matrix}OA\\ |\\ Na\end{matrix} = X\begin{cases}COOA & (\alpha)\\ COONa & (\beta)\end{cases} \qquad \text{(III.)}$$

Diese Hypothese erklärt die Bildung der α-Estersäuren; sie erfordert jedoch bei der mit der Anlagerung des Natriumalkoholats analogen Bildung saurer Salze aus Anhydrid und Natriumhydroxyd die Annahme einer Umlagerung:

$$X\begin{cases}CO- & (\alpha)\\ CO-O- & (\beta)\end{cases} + \overset{+}{N}a + \overset{-}{O}H = X\begin{cases}COOH & (\alpha)\\ CO\overset{-}{O} & (\beta)\end{cases} + \overset{+}{N}a$$

$$= X\begin{cases}CO\overset{-}{O} & (\alpha)\\ COOH & (\beta)\end{cases} + \overset{+}{N}a \qquad \text{(IV.)}$$

Da sich die Umlagerung nur auf Atome erstreckt, welche als Ionen abgespalten werden, scheint die Annahme einer solchen unbedenklich.

2. Bei der Reaction mit Natriumalkoholat wirkt dieses nicht selbst auf das Säureanhydrid ein, sondern beschleunigt katalytisch die Einwirkung des daneben vorhandenen Alkohols auf das Säureanhydrid. Die Aufspaltung des Anhydridringes ist dann in allen Fällen wie in Gleichung I anzunehmen und erklärt auch ohne Umlagerung die Bildung des sauren Natriumsalzes.

3. Die Spaltungsstücke des Alkoholmoleküls bei der in Rede stehenden Reaction sind nicht, wie bisher angenommen, A und OH, sondern AO und H, wie bei der Einwirkung von Natrium oder Säurechloriden auf Alkohole. Der Anhydridring muss dann so aufgespalten werden, dass der Anhydridsauerstoff am schwächeren Carbonyl bleibt, wie in Gleichung III. Bei der Bildung des sauren Natriumsalzes wäre dann wieder die in Gleichung IV dargestellte Umlagerung anzunehmen.

Eine Entscheidung lässt sich derzeit nicht treffen. Die Anlagerung der Alkohole an Säureanhydride bedarf zunächst umfassender experimenteller Prüfung. Es wird insbesondere von Interesse sein, zu erfahren, ob in allen Fällen Alkohol und Natriumalkoholat in gleichem Sinne wirken. Ich beabsichtige zunächst das Verhalten des Hemipinsäureanhydrids gegen Natriumalkoholate zu untersuchen.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass zwischen der eben besprochenen Reaction und der Esterification mit Chlorwasserstoff und Alkohol ein Zusammenhang bestehen würde, wenn letztere nach Friedel zu erklären wäre und die nicht unwahrscheinliche Annahme sich bestätigen würde, dass die Bindung des Anhydridsauerstoffes leichter an jenem Carbonyl gelöst wird, welches leichter Hydroxyl abspaltet. Da schon die Versuchsresultate an der Hemipinsäure und Camphersäure zeigen, dass zwischen den beiden Reactionen kein Zusammenhang besteht (die Hemipinsäure gibt dabei isomere, die Camphersäure identische Estersäuren), so folgt daraus, dass die beiden Bedingungen für den Zusammenhang mit einander nicht verträglich sind. Hält man die zweite Bedingung für wahrscheinlich, so kann man nicht die Friedel'sche Theorie annehmen.

E. Unvollständige Verseifung der Neutralester.

Auf diesem Wege erhält man bei der Hemipinsäure α-Estersäuren, bei der Camphersäure β-Estersäuren.[1] Im ersteren

[1] Friedel, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *25*, Rf. 107 (1892); Brühl und Braunschweig, ebendort, *25*, 1802—1810 (1892); Haller, ebendort, *25*, Rf. 665 (1892).

Fall wird das schwächere, im letzteren Fall das stärkere Carboxyl verseift.

Daraus geht hervor, dass die Annahme von Brühl und Braunschweig,[1] derzufolge das stärkere Carboxyl auch das leichter verseifbare sein soll, nicht allgemein giltig ist. Es ist auch durchaus verständlich, dass die Abspaltung der Alkyle, welche keine Neigung haben, in den Ionenzustand überzugehen, anderen Gesetzen unterliegt als die des Wasserstoffes.

Das vorliegende Beobachtungsmaterial stimmt dagegen mit folgendem Satz überein: Bei der Einwirkung von Alkalien auf Neutralester wird jenes Carboxyl zuerst verseift, welches bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol zuerst esterificirt wird; die beiden Reactionen liefern daher verschiedene Estersäuren. Das trifft zu bei der Hemipinsäure, Camphersäure, *i*-Camphersäure und Oxycamphocarbonsäure.

Wenn dieser Satz sich in grösserem Umfang bestätigt, so würde er darauf hinweisen, dass beide Reactionen analog sind. Man kann z. B. annehmen, dass bei der Verseifung mit Kali zuerst Anlagerung von Kaliumhydroxyd an den Carbonylsauerstoff und dann Abspaltung von Alkohol eintritt. Wenn das richtig ist, so ist zu erwarten, dass die Ester der durch Chlorwasserstoff und Alkohol nicht esterificirbaren Säuren durch Alkalien schwer verseift werden.

Die Verseifung mit Kali und mit Chlorwasserstoff verläuft bei dem Hemipinsäuremethylester qualitativ gleich. Ob das bei anderen Dicarbonsäureestern auch der Fall ist, kann nur durch den Versuch festgestellt werden; wird ja doch der quantitative Verlauf der Verseifung durch Basen und durch Säuren von der Natur des Esters in verschiedener Weise beeinflusst.[2]

Die Erörterungen des Abschnittes VII. führen zu dem Schluss, dass die Bildung der Estersäuren asymmetrischer Dicarbonsäuren nur zum Theil (Reactionen *A* und vielleicht *D*)

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *25*, 1811 (1892).

[2] De Hemptinne, Zeitschrift für physikalische Chemie, *13*, 561 (1894); Löwenherz, ebendort, *15*, 389 (1894).

durch die elektrolytische Dissociirbarkeit der Carboxyle bestimmt wird. Ebensowenig kann irgend ein anderer Gesichtspunkt alle Reactionen einheitlich erklären, da die Esterificirung der Hemipinsäure und der Camphersäure ebensowenig analog verläuft, wenn man die α-Hemipinestersäuren und die *allo*-Camphersäureester als zusammengehörig betrachtet.

VIII. Constitution der Hemipinestersäuren.

Die in dieser Abhandlung benützten Constitutionsformeln der Hemipinestersäuren stehen mit den Bildungsweisen und dem Verhalten dieser Körper in guter Übereinstimmung. Nur die Zersetzung des α-hemipinmethylestersauren Silbers bei 200° macht die in diesem Falle recht wahrscheinliche Annahme einer Umlagerung nöthig. Nimmt man an, dass beide Reihen von Estersäuren echte Carbonsäuren sind, so ist ihre Constitution schon durch die Affinitätsconstanten unzweifelhaft bestimmt. Denn unsere Kenntnisse über die Affinitätsconstanten der aromatischen Säuren machen es unmöglich, der stärkeren Estersäure die Formel

$$C_6H_2(COOH)(COOA)(OCH_3)(OCH_3)\ (1:2:3:4)$$

zuzuschreiben. Auch die Erklärung der Bildungsweisen würde bei einer Vertauschung der Formeln grössere Schwierigkeiten machen. Insbesondere würde die Beziehung zwischen dem Verhalten der Hemipinsäure gegen Alkohol und Chlorwasserstoff und der Regel von V. Meyer und Sudborough entfallen. Es sei ferner an die Bemerkungen über die Eisenreaction (V, Einleitung) erinnert.

Derartige Gründe für die Constitution der Hemipinestersäuren sind wichtig, weil die Constitution der in α-Hemipinestersäuren überführbaren Opiansäureester noch nicht ganz sichergestellt ist. Die angenommene Constitution der Opiansäureester[1] beruht auf ihrer Bildung aus opiansauren Salzen und Jodalkylen, sowie aus Opiansäurechlorid und Alkoholen, auf ihrer Beständig-

[1] Vergl. Monatshefte für Chemie, *13*, 252 und 702 (1892), dann Abschnitt VI dieser Mittheilung.

keit gegen Wasser (Unterschied von den ψ-Estern), dem Verhalten der Opiansäure und ihrer Ester gegen Chlorwasserstoff und Alkohol, endlich darauf, dass die isomeren ψ-Ester aus Opiansäure und Alkoholen mit besonderer Leichtigkeit entstehen und ihre Bildung durch Schwefeldioxyd erschwert wird. Keiner dieser Gründe kann als völlig beweisend betrachtet werden.

Nun hat kürzlich Stabil[1] die analogen Ester der Phtalaldehydsäure untersucht und gefunden, dass die aus dem Silbersalz bereiteten Ester mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin viel schwerer reagiren als die isomeren; daher betrachtet er sie als ψ-Ester. Nach dem gegenwärtigen Stand meiner Versuche über das Verhalten der Opiansäureester, über die ich bald hoffe berichten zu können, habe ich jedoch keinen Grund, die Formeln derselben zu ändern; insbesondere reagirt der bei 103° schmelzende ψ-Methylester viel langsamer mit Phenylhydrazin als der bei 82—84° schmelzende wahre Ester. Wenn man die Hemipinestersäuren als wahre Carbonsäuren ansieht, so ist der Zusammenhang zwischen den α-Estersäuren und den wahren Opiansäureestern ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der von mir aufgestellten Formeln der Opiansäureester. Die Frage, ob Opiansäure und Phtalaldehydsäure sich bei der Esterificirung wirklich verschieden verhalten, bedarf wohl noch genauerer experimenteller Prüfung.

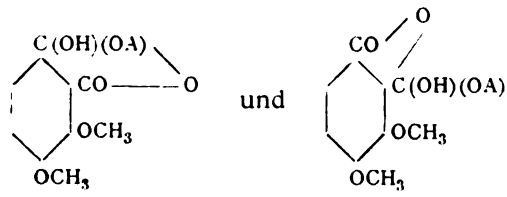
Es erübrigt nun noch zu erwägen, ob die Hemipinestersäuren als Abkömmlinge des Dioxylactons

$$C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases} C(OH)_2 \\ CO \end{cases}O$$

betrachtet werden können. Nimmt man zunächst an, dass beide Estersäuren Monoalkyläther des Dioxylactons wären, so wird die Isomerie wieder auf der Stellung des Alkyls beruhen, entsprechend den Formeln

---

[1] Recherches sur l'acide orthoaldéhydophtalique (Thèse), Genève, 1894, p. 25—33. Ich bin Herrn Prof. Gräbe und Herrn Stabil für die Zusendung der Arbeit zu Dank verpflichtet.



(I.) (II.)

Eine Erklärung der Isomerie auf Grund der Asymmetrie des mit OA verbundenen Kohlenstoffes ist unmöglich, da eben nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist und daher nur Estersäuren mit gleicher Affinitätsconstante darauf zurückgeführt werden könnten.

Wenn die Estersäuren ohne Umlagerung in wässerige Lösung gehen, so käme die Formel I den α-Estersäuren als den Säuren mit kleinerer Affinitätsconstante zu. Dann ist aber ihre Bildung aus saurem Kaliumhemipinat (wenn man diesem die Formel eines normalen Satzes zuschreibt) schwer begreiflich und ebenso die Bildung der β-Estersäure mit Chlorwasserstoff, wenn man darin eine Anlagerungsreaction an den Carbonylsauerstoff sieht. Ferner müssten die Formeln der Opiansäureester vertauscht werden. Gegen die Dioxylactonformeln spricht auch, dass keine einzige sichergestellte Thatsache es als möglich erscheinen lässt, einer Säure von der Stärke der β-Hemipinmethylestersäure die Formel eines Dioxylactonmonomethyläthers zuzuschreiben.

Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, könnte man annehmen, dass den α-Estersäuren die Formel II zukomme und die Affinitätsconstanten durch Umlagerung der Dioxylactonäther in wahre Estersäuren in verdünnter wässeriger Lösung zu erklären wären. Dann müsste man aber bei der Einwirkung von Alkoholen auf Hemipinsäureanhydrid die Bildung von β-Estersäuren erwarten, da diese Reaction als Anlagerung von Alkohol an den Carbonylsauerstoff aufzufassen wäre. Überhaupt müsste unter Zugrundelegung der Dioxylactonformeln erwartet werden, dass die Anlagerung der Alkohole an die Säuren (mit Hilfe von Chlorwasserstoff) und an das Anhydrid dieselben Estersäuren liefere.

Nimmt man dagegen an, dass der einen Reihe (wegen der Affinitätsconstanten natürlich der β-Reihe) die Estersäureformel, der anderen (α-) Reihe (wegen der Bildung aus Hemipinsäureanhydrid) die Formel der Dioxylactonmonoalkyläther zukomme, so wäre zu erwarten, dass sich die beiden Reihen bezüglich der Leichtigkeit der Spaltung in Hemipinsäureanhydrid und Alkohol beträchtlich unterscheiden, was nicht der Fall ist. Ferner wäre nicht verständlich, warum gerade die Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Hemipinsäure zuerst β-Estersäuren, also wahre Estersäuren liefert, da doch diese Reaction auch bei einbasischen Säuren wahrscheinlich unter intermediärer Anlagerung von Alkohol an den Carbonylsauerstoff verläuft.

Der Übergang der β-Estersäuren durch die Neutralester in die α-Säuren lässt sich durch keine der eben besprochenen Auffassungen einfach erklären.

Die Dioxylactonformel ist daher nach dem bisherigen Stande unserer Kenntnisse über die Hemipinsäureester als unwahrscheinlich zu betrachten.[1] Da sie unter Anderem die Existenz isomerer Neutralester erwarten lässt und auch zum Theil ein anderes Verhalten der Ester und Estersäuren bedingen würde als die Dicarbonsäureformel, beabsichtige ich die Einwirkung von Natriumalkoholaten, Ammoniak u. s. w. auf die Hemipinsäureester zu untersuchen.

Die sogenannten physikalischen Isomerien, welche bei mehreren Hemipinestersäuren beobachtet wurden, bieten keine genügende Veranlassung, etwa den labilen Formen die Dioxylactonformel zuzuschreiben, da es viele organische Körper gibt, bei denen eine structurchemische Erklärung dieser Erscheinung aussichtslos ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

[1] Vergl. auch Monatshefte für Chemie, *13*, 265 (1892).

Zur Formel der Quercetinderivate

von

Prof. Dr. **C. Liebermann** in Berlin.

In einer Abhandlung von J. Herzig, »Über Quercetin und seine Derivate« (Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. vom 29. November 1894, S. 2)[1] findet sich bezüglich des früher von mir dargestellten »Tribromquercetins« folgende Stelle:

»Dieses Präparat habe ich, wie alle anderen Derivate, zur Controle nach den Angaben von Liebermann und Hamburger dargestellt, habe es nie als reines Tribromquercetin angesprochen, sondern im Gegentheil erklärt, dass ich es als solches nicht betrachten kann, und dass es überhaupt auf gar keine Formel recht stimmt.«

Weiterhin weist Herzig darauf hin, dass diese Verbindung nach seiner Formel des Quercetins $C_{15}H_{10}O_7$ Dibromquercetin sei, ohne indess hervorzuheben, dass mein »Tribromquercetin« sich auf eine ganz andere Formel — $C_{24}H_{16}O_{11}$ — des Quercetins bezieht.

Diese etwas unklare Ausdrucksweise Herzig's kann leicht zu einer irrthümlichen Ansicht über meine analytischen Resultate in der Quercetinreihe[2] führen, wie dies auch bereits in einem Referate über die obenerwähnte Sitzung thatsächlich der Fall gewesen ist. Ich möchte daher bitten, meine damaligen Analysen aus der Quercetinreihe, auch mit Bezug auf Herzig's neue Formel des Quercetins, hier reproduciren zu dürfen.

Meine von Herzig angezogenen Analysen des Tribromquercetins $C_{24}H_{13}Br_3O_{11}$

[1] Monatshefte der Chemie, Bd. 15, S. 684.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., Jahrg. 1884, S. 1680 ff.

	Mittel von vier gut unter sich stimmenden Analysen	Herzig's Formel $C_{15}H_8Br_2O_7$
C	39·45	39·13
H	1·96	1·74
Br.....	33·70	34·78

stimmen im Kohlenstoff und Wasserstoff recht gut, im Brom nur um 1% abweichend, mit der Formel von Herzig überein. Herzig vermochte keine besseren Resultate bei der Analyse zu erzielen, schädigte vielmehr die Substanz durch zu häufiges Umkrystallisiren. Dass in dieser Differenz ein Grund zu einem besonderen Hinweis auf die Unreinheit meiner Verbindung liegen sollte, kann ich nach meinen bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Farbstoffe nicht recht einsehen; die Verbindung hätte wohl vielmehr als Stütze für die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ des Quercetins von Herzig mitherangezogen werden können.

Ich hätte es überhaupt wohl verstanden, wenn Herzig meine Analysen vom Jahre 1884 zur Begründung seiner Quercetinformel benützt hätte. Sie stimmen, wie früher zu der meinigen, so auch zu Herzig's Formel so scharf, wie es nur immer gewünscht werden kann und nur selten in der Farbstoffliteratur vorkommt. Ich werde hier im Auszug die sämmtlichen 20 Analysen von Quercetin und Quercetinderivaten wiedergeben, welche in meiner citirten Arbeit in extenso angeführt sind, und sie mit den zugehörigen Formeln von Herzig vergleichen.

Quercetin.

	Mittel aus drei stimmenden Analysen	Berechnet $C_{15}H_{10}O_7$
C.....	59·73%	59·60%
H	3·56	3·31

Acetylquercetin.

	Mittel aus zwei stimmenden Analysen	Berechnet $C_{15}H_5(C_2H_3O)_5O_7$
C.....	58·65%	58·59%
H	3·97	3·91

Quercetingehalt dieser Verbindungen.

	Mittel aus sechs stimmenden Analysen	Berechnet $C_{15}H_5(C_2H_3O)_5O_7$
Quercetin.....	58·73%	58·98%

Acetylbromquercetin
(zu dem obigen gebromten Quercetin gehörig).

	Mittel aus zwei stimmenden Analysen	Berechnet für $C_{15}H_3Br_2(C_2H_3O)_5O_7$
C	44·85%	44·77%
H	2·86	2·68
Br	23·66	23·88

Gehalt letzterer Verbindung
an obigem gebromten Quercetin.

	Mittel aus zwei stimmenden Analysen	Berechnet für $C_{15}H_3Br_2(C_2H_3O)_5O_7$
$C_{15}H_8Br_2O_7$. ...	69·57%	68·66%

Bei meiner damaligen Arbeit hatte ich den Versuch gemacht, ob sich für das Quercetin und einige verwandte Farbstoffe, zu deren richtiger Formulirung die damaligen chemischen Kenntnisse nicht ausreichten, die Formeln vielleicht mehr empirisch finden liessen durch Herstellung möglichst gut krystallisirender und rein zu gewinnender näherer Derivate (Substitutionsproducte, Acetylverbindungen u. dergl.) und durch die genaue Analyse und Spaltung derselben. Die so von mir gewonnenen Formeln habe ich selbst nie als definitive, sondern nur als den zeitig besten Ausdruck angesehen. Insofern bin ich mit jeder anderen Formulirung, welche sich auf bessere theoretische Grundlagen stützt und den analytischen Befunden Rechnung trägt, einverstanden.

Eine solche verbesserte Formel für das Quercetin, welche auf der dankenswerthen Erweiterung unserer Kenntnisse in der Quercetingruppe durch Herzig beruht, scheint mir auch die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ von Herzig zu sein, wenn sie auch vielleicht noch nicht als definitiv bewiesen gelten kann.

Eine neue Bildungsweise des Pr 2, 3-Dimethylindols

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Bei der Untersuchung der aus dem Isobutyrylcyanide gewonnenen Isobutyrylameisensäure[1] fand ich, dass deren Phenylhydrazon beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure, und wie ich nachträglich beobachtete, auch beim Schmelzen mit Chlorzink unter Abgabe von Kohlendioxyd geringe Mengen eines Indolderivates liefert, das ich nach den qualitativen Reactionen für Skatol hielt.

Um nun sicher die Natur dieses Indolderivates zu erkennen, unterzog ich das Phenylhydrazon des leichter beschaffbaren Isobutylaldehydes derselben Reaction, indem ich dabei von der Voraussetzung ausging, dass in diesem Falle die Indolbildung leichter, als bei dem Hydrazon der Ketonsäure, welche bei dem Processe vielleicht nur unvollständig Kohlendioxyd abspaltete und so zu einem Gemisch des Indolderivates und einer Carbonsäure führen musste, sich verfolgen lassen werde. Die Voraussetzung bestätigte sich; ich erhielt dasselbe Indolderivat, fand jedoch nun, als mir grössere Mengen desselben zur Verfügung standen, dass dieser Körper nicht Skatol, sondern das damit homologe *Pr* 2, 3-Dimethylindol ist.[2]

---

[1] Die Untersuchung wurde unter dem Titel »Bildung von Propyltartronsäuren aus den Dibutyryldicyaniden« am 6. December 1894 der kais. Akademie vorgelegt. Monatshefte, 1894, S. 747.

[2] Die beiden Verbindungen sind einander sehr ähnlich, sie unterscheiden sich nur wenig durch ihren Schmelzpunkt — Skatol schmilzt bei 95°, *Pr* 2, 3-

Zur Darstellung des Isobutylidenphenylhydrazins, über das ich in der chemischen Literatur noch keine Angaben vorfand, fügte ich zu 14 Theilen Phenylhydrazin allmälig unter Kühlung 10 Theile Isobutylaldehyd. Nach Zusatz ungefähr eines Drittels des Aldehydes trübte sich die Mischung durch Ausscheidung von Wasser.

Nach beendeter Reaction schüttelte ich zur Entfernung des Wassers mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat, filtrirte und destillirte das Phenylhydrazon im Vacuum, wobei zunächst einige Tropfen des im geringen Überschusse zugesetzten Isobutylaldehydes, endlich das Isobutylidenphenylhydrazin überging, das unter einem Druck von 68 *mm* bei 178—180° siedet. Das Isobutylidenphenylhydrazin ist eine gelbe ölige Flüssigkeit, welche bei 0° nicht erstarrt. Beim Stehen an der Luft färbt es sich bald roth, nach mehrtägigem Stehen in offenem Gefässe erscheinen in der dunkelroth gefärbten Flüssigkeit Krystallblättchen, offenbar eines Oxydationsproductes, das vorläufig noch nicht untersucht wurde.

Die Ausbeute an Isobutylidenphenylhydrazin ist nahezu quantitativ und wird nur durch die zähflüssige Consistenz des des Productes, welche beim Umgiessen und Destilliren Verluste verursachte, auf circa 80% der theoretisch aus dem angewendeten Phenylhydrazin berechneten Menge herabgedrückt.

Zur Bildung des Indolderivates wurde (2 Th.) Isobutylidenphenylhydrazin mit einer abgekühlten Mischung von (1 Th.) concentrirter Schwefelsäure und (5 Th.) absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Alsbald schied sich Ammoniumsulfat aus, das ein heftiges Stossen der kochenden Mischung verursachte; sie wurde nach vierstündigem Erwärmen mit Wasser verdünnt, wodurch eine gelbrothe amorphe Substanz ausfiel. Ohne diese Fällung zu entfernen, destillirte ich zunächst den Alkohol ab und leitete durch die Mischung Wasserdampf hindurch. Mit den Wasserdämpfen ging eine geringe Menge eines fäcalartig riechenden Productes über,

Dimethylindol bei 106° — und allenfalls noch durch die Fichtenholzreaction, welche dem reinem Dimethylindol fehlt. Da nun diese Reactionen des mir damals vorliegenden, sicher doch nicht reinen Productes mehr mit denen des Skatols übereinstimmten, so war ich der Meinung, dass Skatol vorliege.

das schon im Kühler krystallinisch erstarrte. Nach dem Sammeln auf dem Filter wurde das Product über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Es zeigte einen Schmelzpunkt von 89° C. Die Ausbeute war gering, das Hauptproduct der Reaction war der schon beim Verdünnen mit Wasser gefällte, rothgelbe, amorphe Körper, den ich nicht in eine zur Analyse geignete Form bringen konnte. Er löst sich in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht auf, durch Ligroin wird er aus diesen Lösungen amorph gefällt. Beim Verdunsten der Lösungen bleibt eine harzartige rothe Masse zurück. Auch in Säuren löst sich der Körper mit gelbrother Farbe auf und wird aus der Lösung beim Verdünnen mit Wasser gefällt.

Eine bedeutend bessere Ausbeute an Indolderivat erzielte ich durch Erhitzen des Isobutylidenphenylhydrazins mit Chlorzink, wobei ich die von E. Fischer[1] für die Gewinnung von Skatol aus Propylidenphenylhydrazin gegebene Vorschrift annähernd befolgte.

Ein Gemisch von 1 Theil Isobutylidenphenylhydrazin und 2 Theilen gepulvertem Chlorzink wirkt beim Erwärmen im Ölbade auf 140—150° heftig, unter Entwicklung von fäcalartig riechenden Dämpfen, auf einander ein, während sich gleichzeitig die Schmelze dunkel rothbraun färbt.

Zur Vollendung der Reaction wurde die Mischung im Ölbade noch einige Minuten bei derselben Temperatur erhitzt, endlich mit Wasser und wenig Salzsäure digerirt. Beim Durchleiten von Wasserdampf ging das Indolderivat langsam über.

Nach dem vollständigen Erkalten des Destillates sammelte ich das zu Krystallblättchen erstarrte Indolderivat auf einem Filter, wusch mit kaltem Wasser nach und trocknete es im Vacuum über Schwefelsäure. Es war fast farblos und betrug 36% des angewendeten Phenylhydrazons.

Nach dem Umkrystallisiren aus warmem Ligroin stellte es farblose glänzende Blättchen von fäcalartigem Geruche dar, die bei 99° C. schmolzen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

[1] Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 236, S. 138.

0·2471 *g* Substanz gaben 0·7469 *g* Kohlendioxyd und 0·1652 *g* Wasser.

0·2439 *g* derselben Substanz gaben 21 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 18° C. und 731 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	Dimethylindol $C_{10}H_{11}N$	Skatol C_9H_9N
C	82·43	—	82·75	82·44
H	7·42	—	7·58	6·87
N	—	9·56	9·65	10·69

Nitrosoproduct. Wiewohl schon der Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der analysirten Substanz darauf hinwies, dass hier nicht Methyl-, sondern Dimethylindol vorliege, so wurde noch ausserdem das Nitrosoproduct dargestellt, da dieses noch auffallender den Unterschied zwischen Skatol und *Pr* 2, 3-Dimethylindol erkennen lassen musste. Das Nitrosoproduct des Skatols ist nämlich bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt erst in einer Kältemischung, Nitrosodimethylindol hingegen bildet nach E. Fischer[1] gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 61—62°. Ausserdem beträgt die Differenz des Stickstoffgehaltes beider Producte $1^1/_2\%$.

Beim Eingiessen einer kalt gesättigten wässerigen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in die abgekühlte Lösung des Indolderivates in Eisessig färbte sich die Mischung sogleich dunkelgelb und schied auf Zusatz von Wasser einen gelben krystallinischen Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 58° C. schmolz. Durch nochmaliges Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 60° C.

Das Product färbte sich wie E. Fischer's Nitrosodimethylindol beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure blau; beim Erkalten nahm die Lösung eine violette Farbe an.

Mit Phenol und Schwefelsäure zeigte es Liebermann's Reaction der Nitrosokörper.

Zur Analyse wurde das Nitrosoproduct in Alkohol bei gelinder Wärme gelöst und mit Wasser bis zur Trübung ver-

[1] Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 236, S. 131.

setzt. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystallnadeln ab, die unter dem Mikroskop lange Säulen darstellten.

0·2494 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 35·6 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 728 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$	Berechnet für $C_9H_8N_2O$
N.	15·78	16·09	17·5

Durch die Reduction der alkoholischen Lösung des Nitrosoproductes mit Zinkstaub und wenig Salzsäure wurde das ursprüngliche Indolderivat regenerirt, welches nun nach dem Abdestilliren mit Wasserdampf und Trocknen über Schwefelsäure bei 103° C. schmolz.

Die Fichtenholzreaction ist bei dem aus der Nitrosoverbindung zurückgewonnenen Producte kaum mehr wahrnehmbar.

Pikrinsäureverbindung. Beim Zusammengiessen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und dem Indolderivate bildet sich eine dunkelbraunrothe Lösung, die nach einiger Zeit braunroth gefärbte Nadeln ausscheidet. Letztere schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist, dem etwas Pikrinsäure zugesetzt worden war, bei 156° C. Nach L. Wolff[1] schmilzt das Pikrat des *Pr* 2, 3-Dimethylindols bei 157° C.

Nach den vorliegenden Thatsachen ist das aus dem Phenylhydrazon des Isobutylaldehyds und demnach auch das aus der Phenylhydrazonisobutyrylameisensäure entstandene Indolderivat sicher *Pr* 2, 3-Dimethylindol und nicht Skatol, wie ich ursprünglich zufolge der bloss qualitativen Untersuchung vermuthete.

Diese unter verhältnissmässig guter Ausbeute sich vollziehende Bildung von Dimethylindol steht im Widerspruche mit den bisherigen Erfahrungen, wonach bei der Indolbildung der äussere Stickstoff der Hydrazingruppe mit einem Wasserstoffe des Phenylrestes und zwei Wasserstoffatomen des den Pyrolring schliessenden Kohlenstoffes als Ammoniak austritt, denn es fehlt zufolge der Constitution des Isobutyliden-

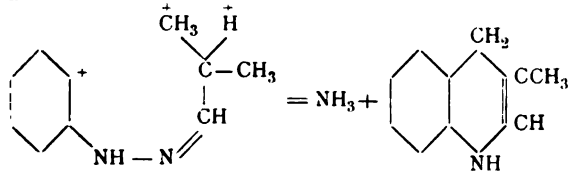
[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., Bd. XXI (1888), S. 125.

phenylhydrazins diesem Kohlenstoffe das zweite Wasserstoffatom. Die hier erfolgende Indolbildung setzt voraus, dass ein Methyl mit dem Wasserstoffatom der ursprünglichen Aldehydgruppe beim Eintritte der doppelten Bindung den Platz tauscht.

Es steht diese Annahme nicht ohne Analogie da. So hat E. Fischer beobachtet,[1] dass das Phenylhydrazon des Phenylacetaldehydes beim fünf Minuten langen Erhitzen mit Chlorzink auf 180—185° *Pr*-2-Phenylindol liefert. Die dabei nothwendige moleculare Umlagerung erklärt E. Fischer durch die Höhe der Temperatur bei der Schmelze, wie er denn in der That den Nachweis lieferte, dass selbst fertiges *Pr* 3-Phenylindol beim Erhitzen mit Chlorzink auf 170° quantitativ in das isomere *Pr*-2-Phenylindol übergeht.[2]

Allerdings ist bei der erwähnten Bildung von *Pr*-2-Phenylindol die Annahme der vorausgegangenen Bildung von *Pr*-3-Phenylindol zulässig, während bei der vorliegenden Bildung von *Pr*-2, 3-Dimethylindol ohne Platzwechsel die Indolbildung überhaupt unerklärbar wäre.

Anderseits ist auch die Annahme nicht zurückzuweisen, dass zunächst ein zweifach hydrirtes Methylchinolin nach dem Vorgange



entstehe, welches dann durch Verlegung der Methylengruppe aus dem Ringsysteme in die Seitenkette in das isomere Dimethylindol sich umlagern müsste, ähnlich wie Bamberger[3] ein zuerst entstandenes Dihydrochinolin bei der Bildung von Skatol aus Phenylglycolinäthyläther supponirt. Eine ähnliche Erklärung muss ja auch nach Bamberger der von O. Fischer und L. German[4] beobachteten Bildung von Skatol, aus Chlorzinkanilin und Glycerin, zu Grunde gelegt werden.

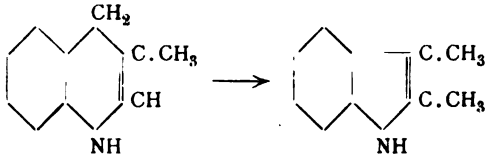
[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., Bd. XXI (1888), S. 1072.

[2] Ibidem 1812.

[3] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., Bd. XXVII, S. 3421.

[4] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., Bd. XVI, S. 710.

Diese Erklärung wird in dem vorliegenden Falle nur dadurch etwas gezwungen, weil hier das Methylen nicht an das benachbarte Kohlenstoffatom, sondern an die im Phenylindol mit 2 bezeichnete Stelle sich anlagern müsste, so dass also folgender Übergang stattfände:



Vielleicht gelingt es mir, bei Abänderung der Versuchsbedingungen ein Dihydrochinolin obiger Zusammensetzung aufzufinden.

Zur Kenntniss der Inosinsäure

von

F. Haiser.

(Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

J. v. Liebig[1] entdeckte gelegentlich seiner classischen Untersuchung: »Über die Bestandtheile der Flüssigkeit des Fleisches«, eine Substanz, welche er als Inosinsäure bezeichnete und deren Zusammensetzung er zu $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$ festgestellt hat. Da die freie Inosinsäure nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte, so hat er die gegebene Formel aus den Analysen des Baryum- und Kalisalzes abgeleitet.

Die Inosinsäure, welche in der Fleischflüssigkeit in sehr geringer Menge enthalten ist, wurde dann später von Gregory[2] im Hühnerfleische aufgefunden. Diese Angabe bestätigte Creite,[3] welcher die Säure auch in vielen anderen Fleischsorten nachwies und quantitativ bestimmte. Aus den Angaben, die Creite macht, ist zu ersehen, dass das Entenfleisch den grössten Gehalt an Inosinsäure besitzt.

Limpricht[4] hat im Jahre 1865 eine Untersuchung über die Fleischflüssigkeit der Häringe ausgeführt und unter Anderem eine Substanz erhalten, von welcher er angibt, dass sie möglicherweise identisch mit inosinsaurem Baryum sei, der er aber auf Grund seiner Analysen die Formel $C_{13}H_{17}Ba_2N_5O_{14}$ ertheilte.

---

[1] Ann. der Chemie und Pharmacie, 62, 317—326.

[2] Über den Gehalt einiger Fleischsorten an Kreatin. Ann. der Chemie und Pharmacie, 64, 107.

[3] Zeitschrift für rationelle Medicin, 36. 195.

[4] Ann. der Chemie und Pharmacie, 133, 301.

Die divergirenden Angaben über das Vorkommen der Inosinsäure, der Umstand, dass über die Constitution derselben nichts ermittelt worden ist, veranlassten mich, eingehende Studien über diese interessante Verbindung, deren Existenz aus dem hierüber Vorliegenden nicht einmal ausser Zweifel war, anzustellen, und ich will im Folgenden über die Resultate einer diesbezüglichen Untersuchung berichten, aus der mit Bestimmtheit hervorgeht, dass die Inosinsäure in fast allen Fleischsorten enthalten ist, und durch welche die in der Literatur verzeichneten Angaben rectificirt werden.

J. v. Liebig und auch die späteren Bearbeiter dieser Verbindung haben dieselbe aus dem Muskelfleischsafte mit Hilfe der schwerlöslichen Baryumverbindung abgeschieden, nachdem vorher die krystallisationsfähigen Körper, wie Kreatin, Kreatinin, Inosit etc. entfernt worden waren. Um das lästige Extrahiren von Fleisch zu umgehen, habe ich zunächst für die Darstellung der Säure ein anderes Rohmaterial gesucht, und habe gefunden, dass der Fleischextract, der den Namen »Liebigs Fray Bentos« führt, ein vorzügliches Ausgangsproduct für die Darstellung dieser Substanz ist. Weiterhin habe ich getrachtet, die Abscheidung des Kreatin und Kreatinin durch Krystallisation zu umgehen.

Bekanntlich scheiden sich diese Körper aus der concentrirten Lösung des Fleischextractes nur sehr langsam und unvollkommen ab, auch ist eine Trennung des Auskrystallisirten von der Mutterlauge weder durch Pressen noch durch Absaugen zu erzielen.

Ich will die Vorversuche, die angestellt werden mussten, nicht weiter beschreiben, sondern will gleich damit beginnen, eine zuverlässige Vorschrift zu geben, nach welcher man in möglichst einfacher Weise im Stande ist, aus dem Fleischextract oder auch aus dem Extracte einer Muskelflüssigkeit beliebiger Abkunft die Inosinsäure in Form ihres Baryumsalzes abzuscheiden und zu gewinnen.

Darstellung des inosinsauren Baryum.

Je 1 *kg* Fleischextract wird in einen geräumigen Kolben (8 *l*) gebracht und mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler

extrahirt. Der Alkohol löst das vorhandene Kreatinin, Kreatin, die Milchsäure, Extractionsstoffe etc. auf, wodurch er nach mehrstündigem Kochen eine tief dunkelbraune Farbe annimmt. Nachdem derselbe noch heiss abgegossen, behandelt man den Rückstand mit neuen Mengen absoluten Alkohols so lange, bis der Rückstand in eine zerreibliche, krümmliche oder sandige Masse *(A)* verwandelt ist. Um dies zu erreichen, ist ein 3—4 maliges Erneuern des Alkohols erforderlich. Der Rückstand enthält neben mineralischen Phosphaten, Chloriden, leimartigen Substanzen etc. fast die gesammte Menge der inosinsauren Salze. Schon Liebig hat die Unlöslichkeit der inosinsauren Salze in absolutem Alkohol hervorgehoben. Der in Alkohol lösliche Theil, den ich mit *(B)* bezeichnen will, scheidet nach dem Abdestilliren des Alkohols reichliche Quantitäten von Kreatinin etc. aus.

Nachdem ich mich überzeugt habe, dass in dieser Lösung Inosinsäure nicht vorhanden war, bin ich auf die Untersuchung dieses Theiles vorläufig nicht weiter eingegangen.

Der Rückstand *(A)* wird, nachdem der Alkohol an der Luft abgedunstet ist, in mässig warmem Wasser (circa 2—3 *l*) gelöst, die Lösung, welche eine dunkelbraune Farbe besitzt, filtrirt, um eine nicht unerhebliche Menge von phosphorsaurem Kalk zu entfernen. Das Filtrat enthält noch Phosphorsäure, an Kali gebunden, und wird desshalb mit einer kalt gesättigten Lösung von Ätzbaryt behandelt. Diese Operation muss mit sehr grosser Vorsicht durchgeführt werden, weil sonst die Ausbeute an Inosinsäure eine beträchtliche Einbusse erfährt. Bei Zugabe von zu grossen Mengen des Fällungsmittels kann möglicherweise die ganze Inosinsäure verloren gehen. Der Grund hiefür liegt, wie ich gleich hier bemerken will, darin, dass die Säure ein basisches Baryumsalz liefert, welches selbst von siedendem Wasser nicht aufgelöst wird. Desshalb trägt man die Ätzbarytlösung langsam ein und betrachtet in jenem Zeitpunkte die Fällung als beendet, in welchem das Filtrat nach weiterem Zusatze des Fällungsmittels eine noch äusserst schwache Phosphorsäurereaction aufweist. Der entstandene Niederschlag besteht vorwiegend aus phosphorsaurem und Spuren von schwefelsaurem Baryt. Das Filtrat,

welches nun stark alkalisch reagirt, wird mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisirt, und hierauf mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat so lange versetzt, bis durch weiteren Zusatz desselben die Bildung eines Niederschlages nicht mehr erfolgt. Die Ausscheidung besitzt anfänglich eine gelbbraune Farbe, ist sehr voluminös und verändert beim längeren Stehen, namentlich am Lichte, ihre Farbe. Man filtrirt desshalb rasch, wäscht mit kaltem Wasser so lange, bis die Hauptmenge der Lauge entfernt ist und zersetzt den Niederschlag in der Kälte mit Schwefelwasserstoff. Dabei scheidet sich das Schwefelsilber meist so fein ab, dass eine Abtrennung desselben durch Filtration nicht durchführbar ist. Nach beendeter Zersetzung verdrängt man den Schwefelwasserstoff durch anhaltendes Durchleiten eines Luftstromes, bringt dann die Masse in eine Schale und erwärmt, nachdem man vorher kohlensaures Baryum eingetragen hat.

Dass das Erwärmen erst nach dem Zusatze des Letzteren erfolgen darf, kann nicht genug hervorgehoben werden, da Lösungen von freier Inosinsäure sich in der Hitze, wie dies auch Liebig schon beobachtet hat, ziemlich rasch zersetzen. Nach dem Aufkochen zeigt die Flüssigkeit neutrale Reaction und lässt sich nunmehr in der Regel vom Schwefelsilber und dem Überschuss des Baryumcarbonates filtriren. Die Lösung wird hernach auf dem Wasserbade, bei etwa 80°, auf circa 250 cm^3 eingeengt. Wenn nun die Flüssigkeit einige Zeit gestanden hat, beginnt die Ausscheidung von prächtig glänzenden Blättchen, welche vorwiegend aus inosinsaurem Baryt bestehen. Dieselben werden, sowie eine Vermehrung derselben nicht mehr stattfindet, was nach circa 12 Stunden der Fall ist, von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt. Diese besitzen zumeist eine dunkle Farbe und liefern beim weiteren Eindunsten nur höchst unbedeutende Mengen des Salzes. Die abgesaugte Krystallmasse ist zumeist gelblich gefärbt, lässt sich aber sehr leicht in ein reines Präparat verwandeln, wenn man dieselbe in Wasser von 80° löst und mit Thierkohle entfärbt. Nach dem Abfiltriren der Letzteren beginnt bei entsprechender Concentration der Lösung eine reichliche Ausscheidung vierseitiger Blättchen, die Perlmutterglanz besitzen und die sich so rasch

vermehren, dass nach kurzer Zeit das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach dem Trocknen der von der Mutterlauge getrennten Krystalle hat die Substanz das Aussehen von polirtem Silber, eine Eigenthümlichkeit, die auch Liebig betont. Mit seinen Angaben stimmen auch Löslichkeitsverhältnisse, sowie die Fähigkeit des Salzes mit Blei, Silber oder Kupfersalzen Niederschläge zu liefern, überein.

Nach diesem Verfahren erhält man aus 1 *kg* Fleischextract 5—7 *g* reines Barytsalz.[1]

Behufs Identificirung habe ich eine Analyse dieser krystallwasserhältigen Substanz vorgenommen und habe dabei die überraschende Beobachtung gemacht, dass dieselbe Phosphor enthält und dass dieser nicht etwa eine zufällige Verunreinigung, sondern ein constituirender Bestandtheil der Inosinsäure und ihrer Salze ist.

Der Verbrennung des Baryumsalzes stellt sich insofern eine Schwierigkeit entgegen, als die Asche desselben, das zurückbleibende Baryumpyrophosphat, Kohle so dicht einschliesst, dass eine vollständige Verbrennung des letzteren fast unmöglich ist. Aus diesem Grunde habe ich zur Verbrennung ein etwa 15 *cm* langes Platinschiffchen gewählt, um die Oberfläche der Substanz nach Möglichkeit zu vergrössern.

Die Analysen der bei 100—105° zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergaben:

I. 0·4106 *g* Substanz gaben 0·3617 *g* Kohlensäure und 0·1008 *g* Wasser.

II. 0·4651 *g* Substanz gaben 0·4048 *g* Kohlensäure und 0·1093 *g* Wasser.

III. 0·4092 *g* Substanz gaben 0·3610 *g* Kohlensäure und 0·0975 *g* Wasser.

IV. 0·2025 *g* Substanz gaben bei 15° und 750 *mm* Druck 21·0 cm^3 Stickstoff.

[1] Der Fleischextract ist in Bezug auf seinen Inosinsäuregehalt von sehr ungleicher Beschaffenheit und scheint das Alter desselben von wesentlichem Einfluss auf letzteren zu sein. Aus einer alten, dunklen, ziemlich saueren Waare wurde eine bedeutend kleinere Ausbeute erzielt, als aus hellgelben, frischen Sorten.

V. 0·2858 *g* Substanz gaben bei 20·1° und 746·5 *mm* Druck 29·1 cm^3 Stickstoff.

VI. 0·4220 *g* Substanz gaben 0·1933 *g* schwefelsauren Baryt.

VII. 0·2308 *g* Substanz gaben 0·1065 *g* schwefelsauren Baryt.

VIII. 0·3568 *g* Substanz gaben 0·1648 *g* schwefelsauren Baryt.

IX. 0·4651 *g* Substanz gaben 0·1050 *g* pyrophosphorsaure Magnesia.

X. 0·1804 *g* Substanz gaben 0·0404 *g* pyrophosphorsaure Magnesia.

Gefunden in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	24·02	23·73	24·06
H	2·73	2·61	2·65
N	11·97	11·37	—
P	6·31	6·25	—
Ba	26·91	27·11	27·14

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel $C_{10}H_{13}N_4PBaO_9$. Die aus derselben gerechneten Werthe stehen mit den gefundenen und mit den von Liebig bei der Untersuchung dieses Salzes gewonnenen Zahlen in völliger Übereinstimmung, so zwar, dass an der Identität des von Liebig beschriebenen mit meinem Producte wohl kaum gezweifelt werden kann.

Die folgende Zusammenstellung soll dies zum Ausdrucke bringen.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_4PBaO_9$	Im Mittel gefunden	
		Liebig	Haiser
C	23·95	24·63	23·93
H	2·59	2·60	2·66
N	11·17	11·37	11·67
P	6·18	—	6·28
Ba	27·34	27·23	27·05

Das lufttrockene Salz enthält, wie die Krystallwasserbestimmungen zeigen, $6\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, welches bei 100—105° entweicht.

I. 0·3210 *g* Substanz verloren 0·0615 *g* Wasser.

II. 0·2210 *g* Substanz verloren 0·0423 *g* Wasser.
III. 0·2785 *g* Substanz verloren 0·0535 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_4PBaO_9+6\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	19·17	19·14	19·23	18·93

Liebig hat für sein Baryumsalz den Gehalt an Krystallwasser zu 19·07 gefunden, welche Angabe mit meinen Resultaten in völliger Übereinstimmung steht.

Das bei 100° C. zur Gewichtsconstanz gebrachte Baryumsalz enthält noch ein Molekül Wasser, welches jedoch durch längeres oder höheres Erhitzen nicht bestimmt werden kann, da das Salz wenig über 100° C. sich zu zersetzen beginnt. Beim Erhitzen auf 120° C. findet fortwährende Gewichtsabnahme statt, zwischen 140 und 150° färbt sich das Salz bereits gelb und wird zwischen 170 und 180° endlich dunkelbraun.

Trocknet man aber das bei 100° zur Gewichtsconstanz gebrachte Baryumsalz bei derselben Temperatur im Vacuum, dann entweicht auch das letzte Molekül Wasser und es hinterbleibt eine weisse, begierig Wasser anziehende Masse. Dieses Umstandes wegen habe ich die mitgetheilten Analysen mit den nicht hygroskopischen, 1 Molekül Wasser haltenden Salzen vorgenommen.

Die bei 100° C. im Vacuum durchgeführten Trocknungen ergaben:

I. 0·3150 *g* inosinsaures Baryum (welche bei 100° C. zur Gewichtsconstanz gebracht war), verloren im Vacuum bei 100° C. 0·0120 *g* Wasser.
II. 0·2915 *g* inosinsaures Baryum (welche bei 100° C. zur Gewichtsconstanz gebracht war), verloren im Vacuum bei 100° C. 0·0105 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{10}H_{11}BaN_4PO_8+H_2O$
H_2O	3·66	3·60	3·59

Eine Barytbestimmung, die ich mit einer derartig getrockneten Probe durchgeführt habe, ergab einen mit der Formel $C_{10}H_{11}BaN_4PO_8$ übereinstimmenden Werth.

0·2355 *g* Substanz gaben 0·1116 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

		Berechnet
Ba	27·86	28·24

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dass das lufttrockene inosinsaure Baryum $7^1/_2$ Moleküle Wasser enthält, das wasserfreie Salz die Formel $C_{10}H_{11}BaN_4PO_8$ besitzt, und dem zu Folge muss der freien Inosinsäure die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N_4PO_8$ zugesprochen werden.

Dass der Phosphor ein constituirender Bestandtheil ist und hier nicht etwa ein Doppelsalz vorliegt, geht daraus hervor, dass die Lösung des inosinsauren Baryts auf Zusatz von Eisenchlorid, Urannitrat oder Magnesiamixtur keine Fällung erzeugt. Wenn eine solche, wie dies bei Verwendung von Uran der Fall ist, anfänglich eintritt, so löst sich dieselbe mit Leichtigkeit im Überschuss des Fällungsmittels auf. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen molybdänsaures Ammon. Versetzt man eine kalte wässerige Lösung des Baryumsalzes mit Salpetersäure und molybdänsaurem Ammon, so erfolgt weder gleich, noch nach sehr langem Stehen eine Phosphorsäurereaction. Wird aber die Lösung des inosinsauren Baryts vorher mit Salpetersäure gekocht und dann Molybdänsolution zugegeben, so tritt sofort eine reichliche Abscheidung des bekannten gelben Niederschlages ein. Durch das Kochen mit Salpetersäure tritt also erst Zersetzung und Bildung von freier Phosphorsäure ein.

Der Unterschied in der Formel, welche Liebig für die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten inosinsauren Baryums aufgestellt hat, und meiner Formel besteht darin, dass letztere an Stelle von zwei Sauerstoffatomen ein Atom Phosphor enthält. Dadurch ist eine Differenz im Moleculargewicht um zwei Einheiten bedingt, und deshalb können nur geringfügige Unterschiede in Bezug auf die Werthe der einzelnen Bestandtheile eintreten.

Es erscheint demnach begreiflich, dass die von Liebig gerechneten und ermittelten Zahlen mit den von mir gefundenen und gerechneten völlig übereinstimmen.

Dass Liebig den Phosphorgehalt in der Inosinsäure übersehen hat, ist umso auffallender, als er auf Seite 321 seiner Abhandlung bemerkt: »Bei seiner Lösung in heissem Wasser bietet er eine ähnliche Erscheinung dar, wie der phosphorweinsaure Baryt; wenn eine bei etwa 70° gesättigte wässerige Lösung zum Sieden erhitzt wird, so schlägt sich ein Theil des Salzes in Gestalt einer harzähnlichen Masse nieder, etc. etc.« Es erscheint aber erklärlich, da Liebig die inosinsauren Salze mit Bleichromat gemischt der Verbrennung unterworfen und daher die Verbrennungsrückstände nicht untersucht hat.

Obzwar durch die Gleichartigkeit der Eigenschaften meines Präparates mit jenem Liebig's die Identität der beiden Substanzen im Vorherein wahrscheinlich war, so musste ich mir doch Überzeugung verschaffen, ob die aus anderen Materialien nach seiner Methode dargestellte Inosinsäure phosphorhältig ist. Zu diesem Zwecke habe ich grössere Mengen von Enten-, Gänse- und Kaninchenfleisch mit Wasser extrahirt und nach Abscheidung des Kreatin etc. die Inosinsäure als Baryumsalz hergestellt.

Diese Präparate zeigten alle Eigenschaften des früher beschriebenen Körpers, waren phosphorhältig und gaben bei der Analyse Zahlen, die mit denen aus meiner Formel gerechneten übereinstimmen, so zwar, dass ein Zweifel an der Identität ausgeschlossen erscheint. Beispielsweise lieferte eine aus Entenfleisch gewonnene Probe im Gewichte von 0·3840, welche zur Gewichtsconstanz getrocknet war, 0·1867 pyrophosphorsauren Baryt, welcher nach Abscheidung des Baryum 0·0788 pyrophosphorsaure Magnesia ergab. Das entspricht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
P	5·73	6·18

Basisches Baryumsalz.

Wie schon früher bemerkt, liefert die Inosinsäure eine fast unlösliche Baryumverbindung, wenn Baryumhydroxyd auf

inosinsaure Salze einwirkt. Versetzt man eine siedendheisse Lösung inosinsauren Baryts oder des Ammonsalzes mit einer heissen, frisch filtrirten Ätzbarytlösung, so fällt aus der Lösung eine voluminöse, weisse, mikrokrystallinische Masse aus, die selbst von grossen Mengen siedenden Wassers nicht gelöst wird.

Man kann das Salz durch rasches Filtriren und Waschen mit heissem Wasser leicht rein erhalten. Dieses Baryumsalz besitzt nach dem Trocknen ein kreidiges, glanzloses Aussehen.

Die Analyse der bei 110° zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergab Zahlen, die mit den aus der Formel $C_{10}H_{12}ba'_3N_4PO_9$ gerechneten nahezu übereinstimmen.

I. 0·4295 *g* Substanz gaben 0·2768 *g* schwefelsauren Baryt.
II. 0·4295 *g* Substanz gaben 0·0793 *g* pyrophosphorsaure Magnesia.
III. 0·2715 *g* Substanz gaben 0·1735 *g* schwefelsauren Baryt.
IV. 0·2715 *g* Substanz gaben 0·0492 *g* pyrophosphorsaure Magnesia.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_9ba'_3N_4PO_8+H_2O$
Ba	37·87	37·54	36·34
P	5·06	5·14	5·48

Calciumsalz.

Zur weiteren Charakterisirung der Inosinsäure habe ich noch das Calciumsalz dargestellt. Dasselbe bildet farblose, durchsichtige, anscheinend monokline Krystalltafeln, die in kaltem Wasser schwer, leicht aber in heissem löslich sind. Infolge dieser Löslichkeitsverhältnisse krystallisirt die Verbindung nach kurzer Zeit aus, wenn man zu einer concentrirten Lösung des inosinsauren Ammons eine gesättigte Chlorcalciumlösung hinzugibt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt es sich leicht rein erhalten. Das Salz enthält Krystallwasser, welches bei 100—105° bis auf ein Molekül entweicht.

Die Analyse der bei 100—105° getrockneten Substanz ergab:

0·3252 *g* Substanz gaben 0·0433 *g* Calciumoxyd.
0·3252 *g* Substanz gaben 0·0900 *g* pyrophosphorsaure Magnesia.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_4CaPO_8+H_2O$
Ca	9·51	9·90
P	7·73	7·67

Die Wasserbestimmungen, welche bei 105° vorgenommen wurden, ergaben:

I. 0·3936 *g* Substanz verloren 0·0750 *g* Wasser.
II. 0·4002 *g* Substanz verloren 0·0750 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

I.	II.	$C_{10}H_{11}CaN_4PO_8+6^1/_2H_2O$
19·33	18·74	19·68

Andere Salze der Inosinsäure habe ich nicht mehr untersucht, da dieselben wenig einladende Eigenschaften besitzen. Das Kali- und Ammonsalz sind äusserst hygroskopische Körper. Letzteres habe ich durch Fällen des inosinsauren Baryum mit kohlensaurem Ammon erhalten. Nach dem Eindunsten stellt es eine syrupöse Masse dar, die trotz langem Stehen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Erst nach einigen Monaten erstarrte der Syrup krystallinisch.

Die Inosinsäure, welche aus der Silber- Kupfer- oder Bleiverbindung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wurde, ist den Angaben Liebig's entsprechend nicht in krystallisirten Zustand überzuführen gewesen.

Um über die Constitution der Inosinsäure Anhaltspunkte zu gewinnen, habe ich getrachtet charakterisirte Zersetzungsproducte zu gewinnen.

Zerfall der Inosinsäure durch Wasser.

Beim längeren Erhitzen einer wässerigen Lösung der Inosinsäure (die dadurch hergestellt wurde, dass 10 *g* wasserfreies Baryumsalz in circa 700 cm^3 Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt worden waren) tritt

eine sichtbare Veränderung in Bezug auf Farbe nicht ein, auch ist die Entwickelung von gasigen Zersetzungsproducten nicht zu beobachten. Wenn man aber nach etwa dreistündigem Kochen eine kleine Quantität der Lösung abdunstet, so findet die Abscheidung einer schwer löslichen, krystallinischen Substanz statt. Falls nun nach weiterem Erhitzen eine Zunahme in Bezug auf die Menge des Ausgeschiedenen nicht wahrnehmbar ist, wird das Ganze mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisirt, und das Filtrat von dem Überschuss des letzteren im Vacuum bei möglichst niederer Temperatur abdestillirt. Dabei fällt ein weisses, sandiges Krystallpulver aus, welches, sowie das ganze Lösungsmittel abgedunstet ist, in einer dicklichen Lauge eingebettet erscheint. Durch Extraction dieser syrupösen Masse mit grösseren Quantitäten von absolutem Alkohol gelingt es leicht, die krystallinische, baryumfreie Ausscheidung (α) von der in Alkohol unlöslichen baryumhältigen Verbindung (β) zu trennen.

Die alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Alkohols einen Rückstand, der aus Wasser umkrystallisirt, mit Thierkohle entfärbt, farblose, schwach glänzende Krystalle abscheidet, die sich als Sarkin erwiesen.

Dass dieses Zersetzungsproduct der Inosinsäure, welches nahezu in theoretischer Ausbeute erhalten wird, wirklich Sarkin ist, geht daraus hervor, dass dasselbe alle Eigenschaften und Reactionsweisen, die von Strecker[1] und Weidel[2] angegeben sind, zeigt. So ist die wässerige Lösung durch Bleiessig fällbar, der Niederschlag wird durch Bleizucker gelöst. Silbernitrat erzeugt eine weisse, pulverige Fällung. Auch gibt eine Probe der salpetersauren Lösung beim Erhitzen mit Chlorwasser und dem nachherigen Abdunsten einen Rückstand, der sich in ammoniakhältiger Luft rosenroth färbt.

Unzweifelhaft bestätigt die Identität dieser Substanz mit Sarkin die Analyse, die ich mit dem bei 110° getrockneten Körper ausgeführt habe.

0·2825 *g* Substanz gaben 0·4559 *g* Kohlensäure und 0·0785 *g* Wasser.

---

[1] Ann. der Chemie und Pharmacie; 102, 204.

[2] Ann. der Chemie und Pharmacie; 158, 365.

0·1722 *g* Substanz gaben bei 20° und 745·4 *mm* Druck 63·1 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N_4O$
C.....	44·01	44·11
H.....	3·08	2·94
N.....	41·09	41·17

Dass Sarkin hier wirklich vorliegt, geht auch daraus hervor, dass die Salzsäureverbindung, in welche ich einen Theil des Präparates übergeführt habe, ein Product bildete, welches alle von Strecker[1] beschriebenen Eigenschaften des salzsauren Sarkins besass. Dasselbe bildet farblose Nadeln und enthält 1 Molekül Krystallwasser.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgende mit der Formel $C_5H_4N_4O + HCl + H_2O$ übereinstimmende Resultate:

0·3075 *g* Substanz gaben 0·3550 *g* Kohlensäure und 0·1035 *g* Wasser.

0·3630 *g* Substanz gaben 0·2680 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N_4O+HCl+H_2O$
C.....	31·48	31·49
H.....	3·74	3·67
Cl.....	18·27	18·63

So leicht die Natur des einen Spaltungsproductes zu bestimmen war, so schwierig gestaltete sich die Untersuchung des mit β bezeichneten Theiles. Derselbe stellt nach dem Entfernen des Sarkins mit Alkohol eine gelbgraue, nicht krystallinische Masse dar, die sich nur mehr zum Theile in Wasser löste. Das Unlösliche habe ich von der gelbbraun gefärbten Flüssigkeit

[1] Ann. der Chemie und Pharmacie; 102, 204.

durch Filtration getrennt. Nach dem Auswaschen desselben wurde ein fast weisses Product erhalten, welches, von organischen Substanzen völlig freier, phosphorsaurer Baryt war. Dieses Phosphat kann nur während der Aufarbeitung der mit Baryumcarbonat behandelten Zersetzungsproducte entstanden sein. Das Filtrat schied während des Abdampfens noch geringe Quantitäten Baryumphosphat ab.

Da in der Lösung eine gewisse Menge von Phosphor offenbar in Form einer gepaarten Phosphorsäure vorhanden war, so habe ich die Flüssigkeit nunmehr entfärbt und konnte hierauf durch systematisches, fractionirtes Fällen mit Alkohol zwei verschiedene Barytsalze abscheiden.

Das in Alkohol unlösliche, also erst ausfallende Product, war von gelblich weisser Farbe und enthielt sowohl Baryum als Phosphor. Das zweite in verdünntem Alkohol lösliche Baryumsalz war phosphorfrei.

Leider konnte keine der beiden Verbindungen in krystallisirter Form erhalten werden und deshalb sind auch die Bestimmungen, die ich mit denselben vorgenommen habe, nicht sehr vertrauenerweckend. Immerhin lassen die gewonnenen Resultate den Schluss zu, dass das bei der Spaltung der Inosinsäure entstehende amorphe Zersetzungsproduct sich von einer Trioxyvaleriansäure ableiten dürfte.

Das in Alkohol lösliche, phosphorfreie, zur Gewichtsconstanz getrocknete Product ergab einen Baryumgehalt von 30·93 %, während ein trioxyvaleriansaures Baryum ($C_5H_9ba'O_3$), 31·42 % Baryum verlangen würde.

Die durch Alkohol fällbare, phosphorhältige Verbindung hinterliess einen Glührückstand von 69·09 % phosphorsauren Baryt. Demnach könnte diese Substanz das Baryumsalz einer Trioxyvalerian-Phosphorsäure darstellen, deren Zusammensetzung durch die Formel

$$O{=}P\begin{cases} O\ ba' \\ O\ ba' \\ O{-}C_4H_8O_2{-}COO\ ba' \end{cases}$$

ausdrückbar wäre. Dasselbe würde nach dem Abglühen 69·48 % Baryumphosphat fordern. Obzwar, wie schon bemerkt, diesen

Resultaten keine besondere Beweiskraft zuzuschreiben ist, so sind sie doch hinweisend für den Zusammenhang mit den Isomeren der Trioxyvaleriansäure, umsomehr, als die beiden Salze beim Verbrennen Caramelgeruch verbreiten und der trockenen Destillation unterworfen ein Destillat erzeugen, welches deutliche Furfurolreaction gibt. Beide Salze reduciren Fehling'sche Lösung.

Unter der Annahme, dass bei der Hydrolyse der Inosinsäure 1 Molekül Wasser aufgenommen würde, könnte der Zerfall im Sinne der Gleichung

$$\underset{\text{Inosinsäure}}{C_{10}H_{13}N_4PO_8} + H_2O = \underset{\text{Sarkin}}{C_5H_4N_4O} + (OH)_2O{-}P{-}C_4H_8O_4{-}COOH$$

vor sich gehen. Die dieser Gleichung entsprechenden Ausbeuten an Sarkin wurden auch thatsächlich erhalten.

Da es nicht unmöglich schien, dass die eben besprochenen Baryumsalze in Folge eines Oxydationsprocesses sich während des Abdunstens zersetzen und braun färben, so habe ich versucht, die Inosinsäure durch

Einwirkung von Zinn und Salzsäure

zu spalten, habe mich jedoch vorher überzeugt, dass Sarkin durch diese Agentien nicht verändert wird.

Bei dieser Reaction wird Sarkin in quantitativer Ausbeute gewonnen, und gleichzeitig der Vortheil erreicht, dass die gesammte Menge der Phosphorsäure austritt.

Die Producte, die bei dieser Einwirkung entstehen, wurden in folgender Weise getrennt und dargestellt. Zunächst wurde inosinsaurer Baryt mit Silbernitrat gefällt, das Silbersalz nach dem Auswaschen mit Salzsäure bei mässiger Temperatur zersetzt, und das Filtrat vom Chlorsilber hierauf mit grösseren Mengen Zinn durch etwa 3 Stunden gekocht. Dabei tritt anfänglich Gelbfärbung der Flüssigkeit ein, die nach weiterem Erhitzen wieder verschwindet. Nach Verlauf der angegebenen Zeit wurde die Lösung zur Verjagung der Salzsäure am Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedunstet. Als nun der Rückstand mit Wasser behandelt wurde, schied sich eine

weisse, pulverige Masse aus, die ich sehr bald als phosphorsaures Zinnoxydul erkannte, und welche völlig frei von organischen Substanzen war. Das Filtrat von dieser Ausscheidung lieferte mit Schwefelwasserstoff zerlegt eine Lösung, welche nach dem Einkochen im Vacuum die Zersetzungsproducte hinterliess. Alkohol löst den Rückstand mit Leichtigkeit auf, und es kann durch fractionirte Krystallisation aus diesem Lösungsmittel das salzsaure Sarkin von dem äusserst zerfliesslichen, gelbbraun gefärbten stickstofffreien, zweiten Zersetzungsproducte getrennt werden. Dasselbe ist phosphorfrei und ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem aus dem Spaltungsproduct der Inosinsäure mittelst Wassers erhaltenen phosphorfreien Zersetzungsproducte. Leider konnte dasselbe auch nicht in eine geeignete Form gebracht werden, so dass ich auf eine Weiterführung der Untersuchung einstweilen verzichten musste.

Aus den mitgetheilten Resultaten jetzt schon einen Schluss auf die Constitution der Inosinsäure zu ziehen, wäre verfrüht, zumal weder über die Constitution des Sarkin Sicheres ermittelt ist, noch die Natur des zweiten Zersetzungsproductes festgestellt werden konnte. Jedenfalls ist die Inosinsäure eine Substanz, die als ein Derivat einer gepaarten Phosphorsäure zu betrachten ist. Solche gepaarte Phosphorsäuren kommen im thierischen Organismus, wie bekannt, sehr häufig vor und hat erst in jüngster Zeit Siegfried[1] über eine als Fleischsäure $C_{10}H_{15}N_3O_5$ bezeichnete Substanz Mittheilung gemacht, die ebenfalls mit Phosphorsäure gepaart im Muskelsafte enthalten ist, und die er auch aus dem Fleischextracte gewinnen konnte.

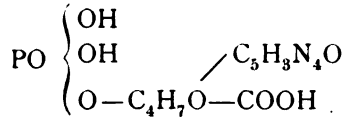
Denkt man sich in der Inosinsäure die Phosphorsäure unter Aufnahme eines Moleküles Wasser ausgetreten, so könnte eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_4O_5$ resultiren, und es wäre nicht unmöglich, dass die Inosinsäure und Fleischsäure ($C_{10}H_{15}N_3O_5$) in ziemlich naher Beziehung zu einander stehen. Eine spätere Untersuchung müsste den Zusammenhang feststellen. Ich werde, sowie ich grössere Quantitäten von Inosinsäure gesammelt habe, die Constitution

[1] Berl. Ber.: 27, 2762.

des zweiten Zersetzungsproductes und auch die des Sarkins aufzuklären versuchen.

Berücksichtigt man, dass die Inosinsäure drei, durch Baryum vertretbare Wasserstoffatome enthält, so liegt die Vermuthung nahe, dass der Sarkinrest in der Inosinsäure nicht direct an die Phosphorsäure angelagert ist, sondern dass derselbe an die mit Phosphorsäure gepaarte Trioxyvaleriansäure angegliedert ist.

Die folgende mit aller Reserve mitgetheilte Formel möge diese Verhältnisse zum Ausdrucke bringen.



Endlich erlaube ich mir noch meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Hugo Weidel, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit in liebenswürdiger Weise unterstützte, meinen herzlichen Dank zu sagen.

V. SITZUNG VOM 14. FEBRUAR 1895.

Herr Dr. H. Rabl in Wien spricht den Dank aus für die ihm von der kaiserl. Akademie zur Fortsetzung seiner Studien an der zoologischen Station in Neapel über die Pigment-Entwicklung niederer Thiere bewilligte Unterstützung.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von dem Assistenten dieses Institutes Dr. J. v. Geitler, betitelt: »Schwingungsvorgang in complicirten Erregern Hertz'scher Wellen«.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine Abhandlung von Prof. P. Bachmetjew aus Sofia: »Über die Vertheilung der magnetischen Verlängerung in Eisendrähten«.

Herr Prof. Dr. Ign. Klemenčič in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Beobachtungen über gleichzeitige Magnetisirung in circularer und axialer Richtung«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Zur Kenntniss der *Zoantharia tabulata*« von Herrn J. Wentzel, k. k. Realschullehrer in Laibach.
2. »Beitrag zur Construction von Krümmungskugeln an Raumcurven«, von Herrn J. Sobotka in Wien.

Das w. M. Herr Prof. Albrecht Schrauf überreicht eine Abhandlung des Universitätsassistenten Herrn Carl Hlawatsch: »Über eine neue Kupferantimon-Verbindung aus der k. k. Hütte zu Brixlegg«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. G. Tschermak legt im Namen der Commission für die petrographische Erforschung der Centralkette der Ostalpen den Bericht des c. M. Herrn Prof. F. Becke in Prag über die diesjährigen Aufnahmen vor.

VI. SITZUNG VOM 21. FEBRUAR 1895.

Der Vicepräsident der Akademie Herr Prof. E. Suess führt den Vorsitz.

†

Der Vorsitzende gibt der tiefen Trauer Ausdruck über das am 18. Februar erfolgte Ableben des Ehrenmitgliedes der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Seiner kaiserlichen und königlichen Hoheit

des durchlauchtigsten Herrn

ERZHERZOGS ALBRECHT.

Die Mitglieder nehmen stehend diese Trauerkundgebung entgegen.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1894), Abtheilung II. b des 103. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Ferner legt der Secretär eine Abhandlung von Dr. Sokrates A. Papavasiliu, Privatdocenten an der Universität in Athen, unter dem Titel: »Das grosse Dislocationsbeben von Lokris vom 20. und 27. April 1894« vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht eine Abhandlung: »Über die Composition der binären quadratischen Formen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit: »Über Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine im III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: »Über *o*-Bromphenylnaphtylketon«, von Dr. R. J. Knoll und Paul Cohn.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. III. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

VII. SITZUNG VOM 7. MÄRZ 1895.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX—X (November und December 1894), Abtheilung II. a. des 103. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft I (Jänner 1895) des 16. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Herr Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die Erstarrungswärme in Lösungen«.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn F. C. Lukas, Rechnungsofficial der k. k. statistischen Central-Commission in Wien mit der Aufschrift: »Rotationsreihen« vor.

Das w. M. Herr Oberbergrath E. Mojsisovics Edler v. Mojsvár überreicht eine Abhandlung des Herrn Gejza v. Bukowski in Wien, unter dem Titel: »Die levantinische Molluskenfauna der Insel Rhodus« (II. Theil, Schluss).

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht folgende zwei im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeiten von Carl Oettinger:

1. »Über die Umwandlung des Triamidophenols in das 1-, 2-, 3-, 5-Phentetrol«.
2. »Zur Kenntniss der Acetylproducte des Triamidophenols«.

Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer überreicht eine Abhandlung von Dr. A. Bittner in Wien: »Über zwei ungenügend bekannte Crustaceen des Vicentinischen Eocäns«.

Herr Dr. Ed. Mahler in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Zur Chronologie der Babylonier«.

Herr Prof. Dr. Wilhelm Wirtinger an der k. k. Universität in Innsbruck überreicht eine Mittheilung: »Zur Theorie der allgemeinen Thetafunctionen«.

Schliesslich legt der Vorsitzende, Herr Prof. E. Suess, eine neue Collecte von photographischen Mondbildern vor, welche Herr Prof. Dr. L. Weineck, Director der k. k. Sternwarte in Prag, mit einem hierauf bezüglichen Schreiben eingesandt hat.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Ithaka, U. S. New York, Cornell University, The Physical Review. Editors: Edward L. Nichols and Ernest Merritt. Vol. II.—X. January—February 1895. New York, 1895; 8°.

Über Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur

von

Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1895.)

Mehr als hundert Jahre sind verflossen seit wir aus den sich gegenseitig ergänzenden Versuchen von Priestley, Ingenhousz und Senebier, fortgesetzt von Saussure, erfahren haben, dass die grünen Pflanzen unter Mitwirkung des Lichtes Kohlensäure aus der Atmosphäre aufnehmen und Sauerstoff dafür abgeben. Auf dieser Grundlage ruht die Erkenntniss, die wir hauptsächlich Liebig und Dumas verdanken, die aber schon von Lavoisier geahnt wurde, dass der chemische Process in der Pflanze im Wesentlichen ein Reductions-, derjenige im Thiere ein Oxydationsprocess ist, — dass in der Pflanze, von Kohlensäure ausgehend, unter Absorption von Licht und Wärme die hoch zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen aufgebaut werden, die ihren Organismus bilden und die dem Thiere als Nahrung dienen, und dass diese Verbindungen durch den chemischen Process im Thier unter Production von Wärme und Kraft wieder abgebaut werden, — dass die Pflanze im Licht Sauerstoff, das Thier Kohlensäure in die Atmosphäre ergiesst.

In welcher Weise sich der synthetische Process in der Pflanze vollzieht, ist uns auch heute noch unbekannt, denn so grossartig die Fortschritte sind, die die künstliche Darstellung organischer Verbindungen (der complicirteren aus den einfacheren und selbst aus den Elementen) gemacht hat, so ist es doch in der Mehrzahl der Fälle nicht wahrscheinlich oder

geradezu ausgeschlossen, dass die Natur sich der Verfahrungsweisen bedient, die wir für synthetische Zwecke im Laboratorium zur Anwendung bringen. Dazu kommt, dass gerade der erste Schritt, der von der sehr stabilen und wenig angreifbaren Kohlensäure zu anderen Kohlenstoffverbindungen führt, besondere Schwierigkeiten zu bieten scheint, und dass auffallenderweise nur wenige Untersuchungen vorliegen, die geeignet sind, darüber Licht zu verbreiten.

Von den Ansichten, die bisher über den Mechanismus des chemischen Vorganges in der grünen Pflanze, durch welchen Kohlensäure in andere Kohlenstoffverbindungen unter Entbindung von Sauerstoff übergeführt wird, ausgesprochen wurden, sind namentlich zwei hervorzuheben. Nach der einen wird eine directe Reduction der Kohlensäure (etwa zu Ameisensäure oder Formaldehyd) durch nascirenden Wasserstoff angenommen, wobei als Quelle für den letzteren nicht leicht eine andere Reaction als die Elektrolyse der wässerigen Lösungen, von denen die Pflanze durchtränkt ist, herangezogen werden kann. Dadurch erklärt sich die Sauerstoffentwicklung, die zugleich mit der Reduction der Kohlensäure statt hat. Der Strom, der die Elektrolyse bewirkt, könnte, wie Ballo[1] meint, vielleicht durch Einwirkung des Lichtes ausgelöst werden.

Nach der anderen Ansicht, die, soviel ich weiss, zuerst von Erlenmeyer[2] geäussert worden ist, könnte man sich den Hergang in der grünen Pflanze als eine Zerlegung der Kohlensäure durch Anlagerung von Wasser unter dem Einfluss des Chlorophylls und des Lichtes vorstellen, wobei Ameisensäure und Wasserstoffhyperoxyd, das leicht Sauerstoff abgibt, als erste Producte der Reaction auftreten würden. Von einem ähnlichen Gedankengang, dass nämlich Kohlensäure unter dem Einflusse des Lichtes einerseits Reduction, anderseits zugleich auch Oxydation erfährt, wird A. Bach[3] in seinen kürzlich veröffentlichten Versuchen geleitet, in denen er sich bemüht, den Beweis zu führen, dass Kohlensäure in Gegenwart von Uran-

---

[1] Berl. Ber. (1884), S. 10.

[2] Berl. Ber. (1877), S. 634.

[3] Moniteur scientif, Quesneville (IV), 7, S. 669 (1893).

acetatlösung durch Wirkung des Sonnenlichtes in Formaldehyd und eine hypothetische Perkohlensäure H_2CO_4 übergeführt wird. Leider ist der Beweis ein sehr indirecter und sind die Versuche ziemlich complicirter Art, so dass sie vielleicht nicht nur der einen Deutung, die ihnen der Autor gibt, fähig sind. Man kann daher die wichtige Frage, um die es sich hier handelt, durch diese übrigens interessanten Versuche noch nicht als entschieden betrachten.

Von welcher Art immer aber der in den grünen Pflanzen stattfindende chemische Process sein mag, sicher ist wohl, dass er von der Kohlensäure seinen Ausgang nimmt, und dass dieselbe in sauerstoffärmere Kohlenstoffverbindungen umgesetzt wird. Für eine Lösung des Problems muss es daher von grosser Wichtigkeit sein, die Umstände zu erforschen, unter denen ausserhalb des Organismus Reduction der Kohlensäure möglich wird, sowie ferner die Natur der Reductionsproducte festzustellen. Auffallenderweise bietet die chemische Literatur nicht nur keine eingehende Bearbeitung dieses Gegenstandes, sondern überhaupt nur spärliche, verstreute Angaben, die sich darauf beziehen.

Kolbe und Schmitt[1] beobachteten 1861, dass Kalium, unter einer Glocke der Einwirkung feuchter Kohlensäure ausgesetzt, ameisensaures Kalium bilde. Durch diese wichtige, aber vereinzelt stehende Beobachtung angeregt, stellte Maly[2] 1865 eine Reihe von Versuchen an, die ihn zu dem Ergebniss führten, dass Kohlensäure und Wasserstoff, die durch Einwirkung von Säure auf Marmor und Zink (oder Natriumamalgam) gleichzeitig zur Entwicklung gelangen, keine Ameisensäure geben, dass aber Ameisensäure gebildet wird, wenn Natriumamalgam auf eine Lösung von Ammoncarbonat, oder auch wenn heisse Kalilauge auf ein Gemenge von Zink und Zinkcarbonat einwirkt. Er gelangt zu dem Schlusse, dass die Bedingungen zur Synthese der Ameisensäure aus Kohlensäure dann gegeben sind, wenn nascirender Wasserstoff auf Kohlensäure, die sich im Moment der Übertragung befindet, und zwar bei Gegenwart einer kräftigen Base zur Wirkung kommt.

[1] Lieb. Ann., 119, S. 251.

[2] Lieb. Ann., 135, S. 118.

Dupré[1] findet (1867), dass wässerige Kohlensäurelösung und Zink keine Ameisensäure geben.

Royer[2] gibt an (1870), dass, wenn man in Bunsen's oder Grove's Kette die Salpetersäure in der Thonzelle durch reines Wasser ersetzt und Kohlensäure durchleitet, Ameisensäure gebildet wird.

Horsford[3] hat Kohlensäure der Einwirkung von phosphorsaurem Natron und Ferrosulfat bei Gegenwart von Wasser im Lichte ausgesetzt und gibt an, dadurch etwas Kohlenoxyd erhalten zu haben.

Brodie[4] hat einen elektrischen Strom um eine Röhre circuliren lassen, durch welche Kohlensäure gemischt mit Wasserstoff strömte und auf diese Weise Ameisensäure erhalten, während ein Gemenge von Kohlenoxyd mit Wasserstoff Methangas lieferte. Bald darauf gibt Brodie an,[5] dass er aus Wasserstoff und Kohlensäure entweder Kohlenoxyd und Methangas, oder unter etwas veränderten Bedingungen auch etwas Formaldehyd erhalten habe. Doch stützt sich der Nachweis des Formaldehyds nur auf die eudiometrische Analyse des Gasgemenges und kann daher wohl nicht als sicher gelten.

Nach Leeds[6] wirkt feuchter Phosphor reducirend auf Kohlensäure, so dass neben Phosphorwasserstoff Kohlenoxyd gebildet wird.

Da Kohlensäure der Pflanze nicht allein als in Wasser gelöstes Hydrat, sondern auch in Form gelöster Bicarbonate geboten wird, schien es Ballo[7] von Interesse, zu ermitteln, ob auch in Wasser gelöste Bicarbonate bei Reduction Ameisensäure liefern können. Er fand, dass dies mit Hilfe von Natriumamalgam gelingt, während er anderseits beobachtete, dass platinirtes Magnesium Kohlensäure nicht zu Ameisensäure zu reduciren vermag.

---

[1] Jahresb. 1867, S. 387.

[2] Compt. rend., 70, S. 731.

[3] Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1873, Bd. 67. S. 466.

[4] Berl. Ber. 1873, S. 573.

[5] Lieb. Ann., 174, S. 284.

[6] Berl. Ber. 1879, S. 1834.

[7] Berl. Ber. 1884, S. 6.

Es scheint mir, dass die vorstehend angeführten Untersuchungen noch lange nicht so erschöpfend sind als es die Wichtigkeit der Sache erfordert. Es bleibt übrig festzustellen

von welchen Umständen es abhängt, ob überhaupt Reduction der Kohlensäure erfolgt, oder nicht (wofür Maly's Versuche nicht ausreichen) —

ob bei der Reduction das Licht irgend eine Rolle spielt, —

ob es gelingt, je nach Umständen auch andere Reductionsproducte als Ameisensäure zu erhalten, —

ob bei der Bildung von Ameisensäure deren Menge (worüber bisher jede Angabe fehlt) wenigstens annähernd der verbrauchten Menge reducirenden Wasserstoffes entspricht oder unverhältnissmässig zurücksteht.

Ich habe zur Lösung dieser Fragen eine lange Reihe von Versuchen angestellt, über die ich im Folgenden berichte.

Einwirkung von Natrium-, Kalium- oder Baryumamalgam auf wässerige Kohlensäurelösung.

In Wasser, durch welches ein mässiger Strom gasförmiger Kohlensäure geleitet wurde, wurde Natriumamalgam (es wurde solches von $^1/_2\%$ bis zu 3% verwendet) in Portionen von $100\,g$, $50\,g$ oder $20\,g$ auf einmal eingetragen und eine neue Portion erst zugefügt, wenn die Wirkung der vorhergehenden annähernd erschöpft schien.

Im Ganzen wurden für einen Versuch im Laufe von 6 bis 12 Tagen etwa $6-12\,g$ Natrium eingetragen. Dann wurde die Reaction, um sie ganz zu Ende zu führen, noch circa eine Woche, oft auch länger, sich selbst überlassen, während ein langsamer Kohlensäurestrom durchstrich, und endlich die Untersuchung der Lösung auf entstandene Reductionsproducte vorgenommen. Bei den meisten derartigen Versuchen war die Reductionsflasche noch mit einer kleinen, Wasser enthaltenden Waschflasche und diese weiterhin mit einem Liebig'schen Kugelapparat in Verbindung, der verdünntes Ammoniak enthielt. Der Zweck dieser Vorlagen war der, Formaldehyd, das bei der Reduction möglicherweise entstehen und durch die

entweichenden Gase (Luft, Kohlensäure, Wasserstoff) fortgeführt werden konnte, zurückzuhalten und seinen Nachweis zu ermöglichen.

Das vorgeschlagene Waschwasser wurde nach Beendigung des Versuches mittelst ammoniakalischem Silbernitrat und Natronlauge, ferner mit Kupfersulfat, Weinsäure und Natronlauge geprüft. Der ammoniakalische Inhalt des Kugelapparates wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der geringe Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Bromwasser versetzt.

Es mag gleich hier erwähnt werden, dass die Prüfung der Vorlagen auf Formaldehyd in sämmtlichen Versuchen (auch wenn andere reducirende Agentien als Natriumamalgam verwendet wurden) zu einem negativen Ergebniss führte. Zwar konnte manchmal eine schwach reducirende Wirkung des Waschwassers auf alkalische Silberlösung, in keinem einzigen Falle aber die für Formaldehyd so charakteristische Bromreaction der Ammoniakverbindung beobachtet werden.

Was die in der Reductionsflasche enthaltene Lösung anlangt, so durfte man im vorliegenden Falle mit Rücksicht auf Kolbe's und Ballo's Beobachtungen erwarten, nach beendeter Reaction Ameisensäure darin anzutreffen, was in der That auch schon durch meinen ersten Versuch bestätigt wurde. Ob aber viel oder nur sehr wenig von dieser Säure entsteht, war aus den bisher vorliegenden Versuchen, von denen keiner quantitativ durchgeführt wurde, nicht zu entnehmen, ebenso wenig ob vielleicht noch andere Reductionsproducte neben Ameisensäure auftreten. Ich habe zahlreiche qualitative Versuche, z. B. durch Destilliren des Rohproductes, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol u. s. w. ausgeführt, um solche andere Reductionsproducte wie etwa Formaldehyd, Zuckerarten, Methylalkohol, Oxalsäure etc. aufzufinden, aber immer vergeblich. Gleichwohl würde ich diese negativen Versuche, bei welchen es sich ja doch lediglich um ein Herumtasten handelt, nicht für entscheidend halten, wenn es mir nicht gelungen wäre, auf einem anderen, nämlich auf quantitativem Weg den Nachweis zu führen, dass Ameisensäure das einzige Reductionsproduct ist, das durch Einwirkung von Natriumamalgam

auf wässerige Kohlensäure entsteht. Durch Einschlagung dieses Weges, wobei auch das Verhältniss der experimentell erhaltenen Ameisensäure zu deren aus dem Quantum der reducirenden Substanz theoretisch berechneter Menge festgestellt wurde, erlangte ich zugleich den Vortheil, genau beurtheilen zu können, welche Umstände für die Reduction der Kohlensäure günstig oder ungünstig sind. Von vielen quantitativen Untersuchungen dieser Art, die ich im Laufe meiner Arbeit ausgeführt habe, will ich eine hier folgen lassen und näher beschreiben.

Am 30. October 1891 wurde, und zwar innerhalb einer Dunkelkammer Kohlensäure in 700 cm^3 Wasser eingeleitet und Natriumamalgam in Portionen zu 50 g am 30. October, 1., 2., 3., 5., 7., 10. November (im Ganzen also 350 g Natriumamalgam) eingetragen, während fortwährend Kohlensäure durchstrich. Am 10. December 1891, d. i. ein Monat nach der letzten Eintragung von Natriumamalgam, wurde der Flascheninhalt in einen Literkolben (der genau 1003 cm^3 fasste) filtrirt, Flasche und Quecksilber mit Wasser nachgewaschen und so bis zur Marke aufgefüllt. Dann wurde der Kolben verschlossen und umgeschüttelt.

Zur Bestimmung des Natriums wurden aus dem Literkolben zwei Pipetten à 10 cm^3 (genau 10·055 cm^3) in einen gewogenen Tiegel übertragen und durch Schwefelsäurezusatz in Natriumsulfat übergeführt. Erhalten 0·5845 g Na_2SO_4, entsprechend 0·189345 g Natrium. Der ganze Literkolben enthält daher 9·4437 g Natrium, die von den 350 g Amalgam an die Flüssigkeit abgegeben worden sind.

Ein Theil des gefundenen Natriums musste als Bicarbonat in der Lösung enthalten sein. Die Bestimmung desselben wurde durch Titration an drei aus dem Literkolben genommenen Pipetten à 50 cm^3 (genau 49·96 cm^3) vorgenommen und ergab im Mittel dreier gut stimmender Titrationen 0·2850224 g Natrium per Pipetteninhalt, woraus sich für den ganzen Literkolben 5·7221 g Natrium berechnen, die als Carbonat oder Bicarbonat darin enthalten sind.

Die Bestimmung der Ameisensäure wurde nach zweierlei Methoden vorgenommen, die sich in sehr schätzbarer Weise gegenseitig controliren, nämlich durch Titration mittelst Kalium-

permanganat[1] und anderseits durch Abdestilliren der Ameisensäure mittelst Wasserdampf aus der angesäuerten Lösung und Wägung der Säure in Form von getrocknetem Baryumsalz. 20·11 cm^3 der aus dem Literkolben entnommenen Lösung erforderten im Mittel von drei gut stimmenden Titrationen 101·4 cm^3 Permanganatlösung (100 cm^3 dieser Permanganatlösung entsprechen 0·146545 g Ameisensäure, die dadurch zu Kohlensäure oxydirt werden), was 0·1486 g Ameisensäure entspricht. Für den gesammten Inhalt des Literkolbens berechnen sich daraus 7·41136 g Ameisensäure, welche gebunden an 3·7057 g Natrium als Salz in der Lösung enthalten waren.

Für die andere Art der Ameisensäurebestimmung wurden aus dem Literkolben vier Pipetten à 50 cm^3 (genau 49·96 cm^3) herausgenommen, in einen Kolben gethan und nach reichlichem Zusatz von Phosphorsäure mit Anwendung von Wasserdampf destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte, was nur durch sehr lang fortgesetzte Destillation zu erreichen ist. Das sauere Destillat, das nicht weniger als 5 l betrug, wurde mit überschüssigem gefälltem Baryumcarbonat geschüttelt und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Der Rückstand, mit heissem Wasser ausgezogen, lieferte nach Filtriren, Abdampfen des Filtrates und Trocknen des Rückstandes im Toluolbade 3·4852 g Baryumsalz. Dass dies durch Sättigung eines saueren Destillates erhaltene Salz wirklich ameisensaures Baryum war, ergibt sich nicht nur aus den qualitativen Reactionen (mit Silbernitrat weisser Niederschlag und beim Erwärmen Silberausscheidung — mit Sublimat weisser Niederschlag —, mit Ferrichlorid Rothfärbung), sondern auch aus der Baryumbestimmung. 0·6148 g des obigen getrockneten Baryumsalzes gaben mit verdünnter Schwefelsäure erst im Wasserbade, dann in der Muffel abgeraucht, zuletzt geglüht 0·6308 g $BaSO_4$, enthalten daher 60·35% Ba. Die Theorie verlangt für ameisensaures Baryum 60·39% Ba.

Die oben aus 199·84 cm^3 der aus dem Literkolben genommenen Salzlösung erhaltenen 3·4852 g ameisensaures Baryum entsprechen 1·4113 g Ameisensäure, daher enthält der

[1] Lieben, Über Bestimmung von Ameisensäure, Monatsh. f. Chemie, 14, S. 746 (1893).

ganze Kolben 7·0833 *g* Ameisensäure. Da die vorstehend beschriebene Methode der Ameisensäurebestimmung auf grosse Genauigkeit nicht Anspruch machen kann, insbesondere beim langdauernden Abdampfen einer grossen Flüssigkeitsmenge (selbst dann, wenn kohlensaures Baryum dabei ist) Gelegenheit zu Verlust von Ameisensäure durch Einwirkung der Schwefelsäure zuführenden Flammengase[1] gegeben ist, so wird man sich nicht wundern können, dass sie etwas weniger Ameisensäure als die sehr genaue Permanganatmethode ergeben hat und wird die Übereinstimmung für befriedigend halten.

Stellt man die erhaltenen Resultate zusammen, so ergibt sich aus vorstehenden Bestimmungen:

Als Carbonat oder Bicarbonat vorhandenes Natrium = 5·7221 *g*
Nach der Chamäleonbestimmung als Formiat vorhandenes Natrium..... = 3·7057 *g*
Summe = 9·4278 *g*
Direct gefundene Gesammtmenge des Natriums.. = 9·4437 *g*

Aus der scharfen Übereinstimmung folgt, dass sicher keine andere Säure als Ameisensäure neben Kohlensäure in der Lösung enthalten war.

Legt man die Ameisensäurebestimmung durch Destillation zu Grunde, so ist die Übereinstimmung zwischen der Summe des an Ameisensäure und Kohlensäure gebundenen Natriums mit dem direct gefundenen gesammten Natriumgehalt zwar etwas weniger genau, aber immer noch ziemlich befriedigend:

Als Carbonat oder Bicarbonat vorhandenes Natrium = 5·7221 *g*
Als Formiat vorhandenes Natrium..... = 3·5417 *g*
Summe = 9·2638 *g*

Ich halte die Übereinstimmung der Ergebnisse der Permanganat- und der Destillationsmethode für hinlänglich, um den wichtigen Schluss darauf zu gründen, dass nicht nur keine andere Säure, sondern überhaupt kein anderer Körper als Ameisensäure durch Reduction der Kohlensäure entstanden ist. Denn hätten sich z. B. Formaldehyd oder aldolartige Condensationsproducte desselben in irgend erheb-

[1] Lieben, Monatshefte für Chemie, 13, S. 286 (1892).

licher Menge gebildet, so könnte von einer Übereinstimmung der Permanganattitration mit der Ameisensäurebestimmung durch Destillation und Wägung als ameisensaures Baryum gar nicht die Rede sein.

Die Ausbeute an Ameisensäure ist eine sehr gute und macht, insofern 2 Na erforderlich sind, um 1 Molekül Ameisensäure hervorzubringen, 78·5 %, also nahe vier Fünftel der theoretisch möglichen Menge Ameisensäure aus. Die Reaction vollzieht sich offenbar nach der Gleichung: [1]

$$2\,Na + H_2O + 2\,CO_2 = Na\,CHO_2 + Na\,HCO_3.$$

Ich halte es für möglich, dass man durch Anwendung schwächeren Amalgams, durch Eintragen kleinerer Portionen

[1] Die obige Gleichung drückt die Beziehung zwischen den in die Reaction eintretenden Körpern und den Endproducten richtig aus. Der Hergang bei der Reaction lässt sich aber in dreierlei Weise denken:

1. Es kann, während ein Theil des Natriums Ätznatron und dann Bicarbonat bildet, ein anderer Theil sich direct mit Kohlensäure und nascirendem Wasserstoff zu ameisensaurem Natrium vereinigen:

$$\left\{\begin{array}{r} Na + H_2O = Na\,OH + H \\ Na\,OH + CO_2 = Na\,HCO_3 \\ Na + H + CO_2 = Na\,CHO_2. \end{array}\right.$$

2. Das Natrium kann sich vollständig in Ätznatron verwandeln, von dem dann die eine Hälfte Bicarbonat, die andere mit nascirendem Wasserstoff und Kohlensäure Formiat bildet:

$$\left\{\begin{array}{r} 2\,Na + 2\,H_2O = 2\,Na\,OH + H_2 \\ Na\,OH + H_2 + CO_2 = Na\,CHO_2 + H_2O \\ Na\,OH + CO_2 = Na\,HCO_3. \end{array}\right.$$

3. Das Natrium kann sich vollständig in Ätznatron und dann Bicarbonat verwandeln, von dem die Hälfte durch den nascirenden Wasserstoff zu Formiat reducirt wird:

$$\left\{\begin{array}{r} 2\,Na + 2\,H_2O = 2\,Na\,OH + H_2 \\ 2\,Na\,OH + 2\,CO_2 = 2\,Na\,HCO_3 \\ Na\,HCO_3 + H_2 = Na\,CHO_2 + H_2O. \end{array}\right.$$

Welcher Hergang bei der Einwirkung von Natriumamalgam wirklich stattfindet, oder ob möglicherweise alle drei Reactionsweisen neben einander verlaufen, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen. Sicher festgestellt durch später anzuführende Versuche ist nur, dass Ätznatron mit überschüssiger Kohlensäure und nascirendem Wasserstoff und anderseits, dass (wenn auch minder leicht) Natriumbicarbonat mit nascirendem Wasserstoff Formiat bildet. Ob auch Vorgang 1 statthaben kann, ist experimentell nicht festgestellt.

und Arbeiten bei möglichst niederer Temperatur das Experiment der Theorie noch näher bringen kann, als es im vorstehenden Versuch geschehen ist.

Wiederholte Versuche haben mir gezeigt, dass das Licht bei dieser Reaction keinerlei Rolle spielt.[1] So wurde beispielsweise, während der vorstehende Versuch in der Dunkelkammer angestellt war, bei einem in ganz ähnlicher Weise durchgeführten Versuch, der im Juli 1891 und zwar im Tageslicht, zeitweilig (soweit es eben möglich war) sogar in directem Sonnenlicht vorgenommen wurde, nicht nur auch kein anderes Reductionsproduct der Kohlensäure beobachtet als Ameisensäure, sondern es wurde von dieser Säure eine Ausbeute erhalten, die 67·1% der theoretisch möglichen betrug. Diese Ausbeute ist, wie man sieht, nicht auffallend stark von der im Dunkeln erhaltenen verschieden. Dass sie kleiner ist, liegt, abgesehen von anderen Verschiedenheiten, wie sie von einem Versuch zum anderen stattfinden, meines Erachtens hauptsächlich an der höheren Temperatur, die während des im Juli und theilweise im Sonnenlicht durchgeführten Versuches geherrscht hatte.

Kaliumamalgam verhält sich ganz wie Natriumamalgam. Dasselbe gilt auch von Baryumamalgam, nur dass in diesem Falle wegen der Abscheidung von kohlensaurem Baryum und wegen der grösseren Langsamkeit der Reaction es mehr Schwierigkeit bietet, den Versuch glatt bis zu Ende zuführen. Durch Anwendung einer grösseren Wassermenge und durch lange Dauer der Einwirkung würden sich diese Schwierigkeiten wahr-

[1] Ich habe auch einen Versuch angestellt um zu prüfen, ob in wässeriger Kohlensäurelösung durch Einwirkung directen Sonnenlichtes (vielleicht neben anderen Producten) Ameisensäure entsteht. Kohlensäurelösung wurde im offenen Fenster directem Sonnenlicht ausgesetzt, während ein langsamer Kohlensäurestrom durchstrich. Nach 11 Tagen, wobei in Summe etwa 50stündige Einwirkung der Sonne stattgefunden hatte, wurde das Wasser mit Calciumcarbonat geschüttelt, zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und das Filtrat wieder abgedampft; doch konnte keine Ameisensäure gefunden werden.

In Übereinstimmung damit hat O. Löw gefunden (Jahresb. 1868, S. 162), dass Kohlensäure in geschlossenen Glasröhren bei Gegenwart von Wasser durch Sonnenlicht nicht reducirt wird.

scheinlich bis zu einem gewissen Grad überwinden lassen und würde sich die Ausbeute an Ameisensäure im Vergleich zur theoretisch berechneten günstiger gestalten als es in meinem Versuch der Fall war, bei welchem (der Versuch wurde schon drei Tage nach der letzten Eintragung von Baryumamalgam beendet) noch baryumhaltiges Quecksilber zurückblieb und sich, auf das ganze Baryum berechnet, die Ausbeute an Ameisensäure auf 26% der theoretischen Menge stellte. Interessanter als diese ohnehin nur ungenau berechnete Ausbeute ist die Vergleichung der Ameisensäuremenge, wie sie sich aus der Bestimmung mittelst Permanganat ergibt, mit derjenigen, die durch Wägung des ameisensauren Baryums gefunden wurde. Letztere Bestimmung, zu der es in diesem Falle keiner Destillation bedurfte, wurde ausgeführt, indem ein bestimmter Theil des abgemessenen gesammten Filtrates zur Trockene gedampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen, die filtrirte Lösung zur Trockene gedampft und der krystallinische Rückstand nach Trocknen im Toluolbade gewogen wurde. Das so erhaltene Salz zeigte alle qualitativen Reactionen der Ameisensäure; auch lieferten (nach Umkrystallisiren um es von einer Spur anhaftenden $BaCO_3$ zu befreien) 0·7083 *g* davon nach Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure, Abrauchen in der Muffel und Glühen 0·7273 *g* $BaSO_4$, enthalten daher 60·39% Ba. Ameisensaures Baryum verlangt 60·39% Ba.

Aus der Permanganattitration, die gleichfalls an einem aliquoten Theil der ursprünglichen Lösung ausgeführt wurde, berechnet sich für das Ganze ein Gehalt von 0·9086 *g* Ameisensäure, während sich dafür aus der Bestimmung als ameisensaures Baryum 0·9041 *g* Ameisensäure ergeben. Die Übereinstimmung beider Zahlen gestattet den Schluss, dass durch Wirkung des Baryumamalgams auf Kohlensäure kein anderer organischer Körper (wenigsten kein solcher, der Permanganat zu reduciren fähig ist) entstanden ist als Ameisensäure, es sei denn, dass es sich um blosse Spuren solcher anderer Körper handelt. Auch konnte in den während der Reduction austretenden Gasen, die wie oben durch Wasser und verdünntes Ammoniak geleitet wurden, kein Formaldehyd gefunden werden.

Einwirkung von Natriumamalgam auf alkoholische Kohlensäurelösung.

In Alkohol à 98% wurde Kohlensäure eingeleitet und während fortwährend Kohlensäure durchstrich Natriumamalgam eingetragen. Bald bildeten sich Salzkrusten auf dem Amalgam. Es konnte auch hier nur Ameisensäure als Reductionsproduct nachgewiesen werden, die durch ihre Destillirbarkeit und durch qualitative Reactionen (das aus ihr dargestellte Calciumsalz gab mit Schwefelsäure Kohlenoxyd, — mit Silbernitrat weissen Niederschlag, der beim Kochen zu Silber reducirt wird, — mit Quecksilberchlorid erwärmt weissen Niederschlag, — mit Ferrichlorid rothe Färbung) erkannt wurde. Die während der Reduction entweichenden Gase gaben an Wasser und verdünntes Ammoniak kein Formaldehyd ab.

Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Säuren.

Bei einigen dieser Versuche wurde Phosphorsäure, bei anderen Schwefelsäure und zwar in wechselnden Mengen verwendet; auch wurde manchmal Kalium- statt Natriumamalgam benützt. Kurz vor dem Eintragen der einzelnen Portion Amalgam wurde die darauf entfallende Menge Säure nach dem Verhältniss, das eben hergestellt werden sollte, der wässerigen Lösung, durch welche Kohlensäure geleitet wurde, zugesetzt. Es wird genügen aus den von mir ausgeführten Versuchen einige derart herauszugreifen, bei denen Säure in reichlicherer Menge zugeführt wurde und die darum mehr Interesse bieten.

Bei einem Versuch mit Phosphorsäure, zu welchem 250 *g* eines circa 3%igen Natriumamalgames, und zwar nach dem Verhältniss von 1 H_3PO_4 zu 1 Na, verwendet wurden, wurde 1·1 *g* ameisensaures Calcium, also immerhin eine erhebliche Menge von Ameisensäure erhalten, wenn auch weniger als man bei Ausschluss von Säure zu erwarten gehabt hätte.

Ein Versuch mit Schwefelsäure und mit einprocentigem Natriumamalgam lieferte bei der Untersuchung der nach beendeter Reaction vom Quecksilber abfiltrirten sauren Lösung folgende Resultate:

Gesammtfiltrat inclusive Waschwasser = 1100 cm^3. 20 cm^3 davon hinterliessen beim Abdampfen, Abrauchen der Schwefelsäure, Glühen mit Ammoncarbonat 0·6314 g Na_2SO_4. Daraus berechnet man für die gesammten 1100 cm^3 einen Gehalt von 11·2639 g Natrium, welche 23·953 g H_2SO_4 zu neutralem Sulfat zu binden vermögen.

Andere 20 cm^3 wurden mit Soda alkalisch gemacht und erforderten dann 11·9 cm^3 Kaliumpermanganatlösung bis zur Färbung, entsprechend 0·01743885 g Ameisensäure, woraus sich für die 1100 cm^3 ein Gehalt von 0·95914 g Ameisensäure berechnet. Eine Wiederholung der Titration mit Permanganat ergab das gleiche Resultat.

Zwei alkalimetrische Titrationen mit je 20 cm^3 ausgeführt erforderten 31·68 und 31·61 cm^3 Lauge, im Mittel 31·65 cm^3, entsprechend 0·4375 g freier Schwefelsäure. Demnach enthalten die gesammten 1100 cm^3, wenn man die darin enthaltene freie Säure als Schwefelsäure in Rechnung bringt, 24·063 g H_2SO_4. Davon muss aber, um die richtige Menge Schwefelsäure zu finden eine der gefundenen Ameisensäure äquivalente Menge d. i. 1·022 g in Abzug gebracht werden, so dass 23·041 g H_2SO_4 übrig bleiben, die neben 23·953 g H_2SO_4, die zur Bildung von neutralem Sulfat erforderlich sind, und neben 0·959 g Ameisensäure, den gefundenen 11·2639 g Natrium gegenüberstehen. Die Ausbeute an Ameisensäure hat also hier 8·5% der theoretischen Menge betragen und soweit dieselbe auch hinter den früher (ohne Säurezusatz) erreichten Ausbeuten zurücksteht, bleibt es doch bemerkenswerth, dass sich Ameisensäure durch Reduction von Kohlensäure im Schosse einer von Anfang bis zu Ende des Versuches jederzeit stark sauren Flüssigkeit, die auf ein Atom Natrium ein Molekül Schwefelsäure enthielt, in nicht unerheblicher Menge bilden kann.

Andere Reductionsproducte als Ameisensäure (es wurde besonders auf fixe organische Körper, ferner auf Formaldehyd, auf Methylalkohol geprüft) konnten nicht aufgefunden werden.

Ein noch etwas grösseres Verhältniss von Schwefelsäure kam in dem folgenden mit circa $^1/_2$ procentigem Natriumamalgam durchgeführten Versuch zur Verwendung. Filtrat vom Quecksilber sammt Waschwasser = 1500 cm^3. 30 cm^3 davon hinter-

liessen beim Abdampfen etc. 0·9533 *g* Na_2SO_4. Andere 30 *cm*³ lieferten 0·9536 *g* Na_2SO_4. Nimmt man davon das Mittel, so berechnen sich für die gesammten anderthalb Liter Filtrat ein Gehalt von 15·4628 *g* Natrium, welche 32·882 *g* H_2SO_4 zu neutralem Sulfat zu binden vermögen.

50 *cm*³ des Filtrates mit Soda alkalisch gemacht erforderten 15·92 *cm*³ Permanganatlösung, woraus sich für die anderthalb Liter Filtrat ein Gehalt von 0·7 *g* Ameisensäure berechnet. (Diese Zahl dürfte um ein Geringes zu hoch sein, da sich nachträglich herausstellte, dass die bei dieser Bestimmung zugesetzte Soda nicht ganz rein war und eine schwach reducirende Wirkung auf Permanganat ausübte.)

20 *cm*³ des Filtrates erforderten zur Neutralisation 43·61 *cm*³ Lauge entsprechend 0·607 *g* freier Schwefelsäure. Daraus berechnet man, dass die gesammten 1500 *cm*³, wenn man die darin enthaltene freie Säure als Schwefelsäure in Rechnung zieht, 45·525 *g* H_2SO_4 enthalten. Zieht man davon die der gefundenen Ameisensäure äquivalente Menge Schwefelsäure, d. i. 0·7456 *g* ab, so verbleiben 44·78 *g* H_2SO_4, die neben 32·882 *g* H_2SO_4, welche zur Bildung von neutralem Sulfat erforderlich sind, und neben 0·7 *g* Ameisensäure den in den 1500 *cm*³ Lösung enthaltenen 15·4628 *g* Natrium gegenüberstehen.

Für die Bestimmung der Ameisensäure durch Destillation wurden 1300 *cm*³ des Filtrates verwendet, die mit Wasserdampf so lang destillirt wurden, als das Destillat noch sauer überging. Das Destillat wurde mit Baryumcarbonat geschüttelt, zur Trockene gedampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen, das Filtrat zur Trockne gedampft und auf diese Weise ein Rückstand von 1·3867 *g* im Toluolbad getrocknetem Baryumsalz gewonnen.

Dass dies Baryumsalz wirklich ameisensaures Salz war, folgt, abgesehen von den damit ausgeführten qualitativen Reactionen, aus der Baryumbestimmung, indem 0·5043 *g* davon 0·516 *g* $BaSO_4$ lieferten, daher 60·18 % Ba enthielten. (Ameisensaures Baryum enthält 60·39 % Ba).

Daraus folgt, dass die gesammten 1500 *cm*³ Filtrat 1·6 *g* ameisensaures Baryum geliefert hätten und somit 0·6479 *g* Ameisensäure enthielten. Die auf vorstehende Weise durch-

geführten Ameisensäurebestimmungen geben stets etwas zu niedrige Werthe, doch nähert sich die gefundene Zahl 0·6479 immerhin der mittelst der Permanganatmethode (diesmal wahrscheinlich etwas zu hoch) gefundenen Zahl 0·7 hinlänglich, um den Schluss zu rechtfertigen, dass auch unter den Umständen, wie sie bei diesem Versuch geherrscht haben, kein anderer (der Wirkung auf Permanganat fähiger) Körper durch Reduction der Kohlensäure entstanden ist als Ameisensäure. Die Ausbeute betrug diesmal, wo das Verhältniss von 1 Na auf 1·18 $H_2 SO_4$ bestanden hat, 4·5% der theoretisch möglichen Menge Ameisensäure.

Aus sämmtlichen von mir ausgeführten (auch den hier nicht besprochenen) Versuchen über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Wasser und Kohlensäure bei Gegenwart von Mineralsäuren ergibt sich, dass die Bildung von Ameisensäure auch noch bei stark sauerer Reaction, und wenn die Säuremenge selbst das Doppelte von jener beträgt, die zur Bildung eines neutralen Salzes erforderlich wäre, noch immer statt hat, dass aber allerdings ihre Menge in dem Masse abnimmt, als die zugesetzte Säuremenge grösser wird. Die Ursache dieser Abnahme kann eine doppelte sein, einmal weil die Gegenwart der Säure für die Ameisensäurebildung direct ungünstig ist, zum anderen weil die Gasentwicklung beim Eintragen des Amalgams in die sauere Lösung viel lebhafter und in viel kürzerer Zeit sich vollzieht als beim Eintragen in Wasser, daher viel mehr davon für die reducirende Wirkung verloren geht und als freies Wasserstoffgas entweicht.

Es war nun von Interesse, noch andere Quellen nascirenden Wasserstoffs in ihrem Verhalten zu wässeriger Kohlensäure zu untersuchen, und zwar durfte man sich umso mehr Erfolg davon versprechen, als nach vorstehenden Versuchen die Reduction der Kohlensäure nicht nur in alkalisch und neutral, sondern auch in sauer reagirenden Flüssigkeiten, ja selbst in solchen, die einen ziemlich beträchtlichen Überschuss von Säure enthalten, erfolgen kann.

Einwirkung von Zink (oder Aluminium) und Säuren auf wässerige Kohlensäurelösung.

Es wurde Kohlensäure durch Wasser geleitet, in dem sich Zink oder Aluminium befand und in welches die äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen allmälig eingetragen wurde. In anderen Versuchen liess man Kohlensäure durch ein verticales, mit Zinkdrehspähnen gefülltes Rohr strömen, in welches verdünnte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure von oben langsam herabrieselte und das entweder in directem Sonnenschein oder zerstreutem Licht aufgestellt war. In einem ferneren Versuch wurde zum Behufe einer energischeren, mit geringerem Säureaufwand zu erzielenden Einwirkung statt gewöhnlichen Zinks Kupferzink (das sogenannte Kupferzinkpaar) in das kohlensaure Wasser gebracht, das mit viel weniger Schwefelsäure, als dem Zink entsprach, versetzt war und durch welches ein Strom von Kohlensäure und zugleich von Schwefelwasserstoff geleitet wurde.

Sämmtliche Versuche gaben ein negatives Resultat. Zwar wurden Spuren eines reducirend wirkenden Körpers, der wahrscheinlich Ameisensäure war (schwache Sublimatreaction), erhalten, doch konnten weder nennenswerthe Mengen dieser Säure noch irgend ein anderes Reductionsproduct aufgefunden werden. Auch die Prüfung auf Formaldehyd des vorgeschlagenen Wassers und Ammoniaks, durch welches die abziehenden Gase strichen, gab ein negatives Resultat.

Einwirkung von Magnesium oder platinirtem Magnesium auf wässerige Kohlensäurelösung.

Das Magnesium wirkt wohl ein, wie dies schon Ballo[1] beobachtet hat, doch ist die Einwirkung eine äusserst langsame. Als nach längerer Dauer des Versuches von dem noch ungelöst gebliebenen Theil des Magnesiums und dem allmälig entstandenen weissen Niederschlag von Carbonat abfiltrirt wurde, konnten aus dem Filtrat durch Destillation mit Wasserdampf nach Zusatz von Schwefelsäure und Überführung des sehr

[1] Berl. Ber. 1882, S. 3004 und 1884, S. 6.

schwach saueren Destillates in Baryumsalz nur Spuren von ameisensaurem Baryum (an den qualitativen Reactionen kenntlich) erhalten werden. Auch die an einem Theile des Filtrates nach Zusatz von Soda vorgenommene Titration mit Chamäleon zeigte, dass nur äusserst wenig einer reducirenden Substanz entstanden war.

Dasselbe negative Resultat wurde bei Anwendung von oberflächlich platinirtem Magnesium, das viel kräftiger als Magnesium einwirkt, erhalten. Es gelang zwar durch Wechseln des Wassers und durch lange Dauer des Versuches (23 Tage) das ganze Magnesium (7 *g*) in Lösung zu bringen, doch konnten, sei es mittelst Permanganat, sei es durch Destillation des angesäuerten Filtrates mit Wasserdampf nur zweifelhafte Spuren von Ameisensäure nachgewiesen werden. Zu demselben negativen Ergebniss ist, wie schon erwähnt, auch Ballo gelangt.

Einwirkung von Aluminiumamalgam auf wässerige Kohlensäurelösung.

Aluminiumamalgam ist ein besonders schätzbares reducirendes Agens, weil es, was gerade für die vorliegende Untersuchung von Wichtigkeit war, auch auf neutrale Flüssigkeiten einwirkt und im Allgemeinen keine Veränderung des neutralen Zustandes hervorbringt.

Für die Anwendung zur Reduction ist es nicht nothwendig die mühsam zu beschaffende reine Aluminiumquecksilberverbindung darzustellen. Es genügt, einen blankgeputzten Aluminiumblechstreifen von der Grösse, wie man ihn gerade verwenden will, mit etwas Quecksilber und concentrirter Kalilauge ein Paar Minuten zu schütteln, dann rasch mit Wasser gut abzuspülen, eventuell noch schnell mit Fliesspapier abzutrocknen und in die zur Reduction bestimmte Flüssigkeit zu werfen. Obgleich unter diesen Umständen die Amalgamirung nur an der Oberfläche stattgefunden hat und keineswegs in die Tiefe gedrungen ist, findet doch die Einwirkung auf Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Aluminiumhydroxyd in vorzüglicher Weise statt und schreitet, indem sich die Amalgamirung wohl von einer Schicht zur anderen überträgt, so lange fort, bis das ganze Aluminium aufgezehrt ist. Ich will

noch hinzufügen, dass im Handel auch solches Aluminiumblech vorkommt, das nach der wie oben vorgenommenen Amalgamirung auf Wasser nicht einwirkt. Wahrscheinlich spielen sehr geringe Verunreinigungen hier eine massgebende Rolle.

5 *g* Aluminiumblech im amalgamirten Zustande wurden portionenweise in 800 cm^3 Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt war und durch welches Kohlensäure geleitet wurde, eingetragen. Nach einigen Tagen waren die Blechstücke verschwunden und fand sich ein Thonerdeniederschlag ausgeschieden. Durch Schwefelsäurezusatz und Erwärmen wurde der Niederschlag gelöst und die Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Sowohl Destillat als Rückstand wurden untersucht, doch konnte nichts anderes als blosse Spuren von Ameisensäure darin aufgefunden werden. Auch in dem Wasser und Ammoniak der Vorlagen, durch welche die abziehenden Gase strichen, wurde kein Reductionsproduct gefunden.

Die negativen Resultate der vorstehend angeführten Versuche mit Zink, Magnesium und Aluminium konnten auf den Gedanken bringen, dass entweder der durch Natriumamalgam und analoge Körper entwickelte Wasserstoff durch besonders kräftig reducirende Eigenschaften (wenigstens gegenüber der Kohlensäure) ausgezeichnet sei, oder dass die Anwesenheit neben Kohlensäure von kohlensaurem Natrium und selbst von anderen Alkalisalzen (die letzteren Bedingungen haben bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Wasser und Kohlensäure bei Gegenwart von Säuren bestanden) für die Reduction der Kohlensäure und Bildung von Ameisensäure von massgebender Bedeutung sei. Es schien mir daher des Versuches werth, die Einwirkung einerseits von Aluminiumamalgam, anderseits von Zink und Säure, von Magnesium etc. auf wässerige Kohlensäurelösung bei Gegenwart verschiedener Alkalisalze einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Einwirkung von Aluminiumamalgam auf wässerige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Alkalisalzen.

Natriumcarbonat. In 700 cm^3 Wasser wurden circa 14 *g* Natriumcarbonat aufgelöst und nun durch 14 Tage Kohlensäure

durchgeleitet. Während dieser Zeit wurden 4·7 *g* Aluminiumblech im amalgamirten Zustande portionenweise eingetragen. Dann wurde abfiltrirt und durch Waschen des Thonerdeniederschlages das Filtrat auf 1 *l* gebracht.

30 cm^3 aus dem Liter Filtrat lieferten beim Abdampfen mit Schwefelsäure, Abrauchen und schliesslichem Glühen mit Ammoncarbonat 0·5154 *g* Na_2SO_4, woraus sich für den ganzen Liter ein Gehalt von 5·5725 *g* Natrium berechnet.

30 cm^3 aus dem Liter erforderten zur Neutralisation 20·61 cm^3 titrirter Salzsäure, entsprechend 0·161693 *g* Natrium als Carbonat, daher der ganze Liter 5·3898 *g* Natrium in Form von Carbonat oder Bicarbonat enthält.

30 cm^3 erforderten bei der Titration mit Permanganat in Gegenwart von Soda bei einer Bestimmung 7·05, bei einer anderen 7·03 im Mittel also 7·04 cm^3 Permanganatlösung, woraus man für den ganzen Liter einen Gehalt von 0·34388 *g* Ameisensäure berechnet, die gebunden an 0·172 *g* Natrium als Salz in der Lösung enthalten waren.

Die Zusammenstellung ergibt:

Als Carbonat oder Bicarbonat vorhandenes Natrium = 5·3898 *g*
Als Formiat vorhandenes Natrium ..... = 0·172 *g*
Summe = 5·5618 *g*
Direct gefundene Gesammtmenge des Natriums .... = 5·5725 *g*.

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

Es wurde ausserdem noch eine Ameisensäurebestimmung durch Destillation vorgenommen, indem 850 cm^3 aus dem Liter Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und mit Dampf destillirt wurden. Das saure Destillat in Baryumsalz übergeführt, gab 0·6035 *g* im Toluolbad getrocknetes Salz. Dass dieses wirklich ameisensaures Baryum war, ergibt sich aus der Baryumbestimmung, denn es lieferte 0·6175 *g* $BaSO_4$, enthält also 60·18% Ba (Theorie 60·39% Ba).

Aus der in 850 cm^3 gefundenen Ameisensäure 0·24439 *g*, entsprechend 0·6035 *g* Baryumsalz, berechnet man für den ganzen Liter Filtrat 0·2875 *g* Ameisensäure, was nicht unerheblich hinter der genaueren Permanganatbestimmung zurück-

bleibt. Wahrscheinlich ist in diesem Falle die Dampfdestillation nicht lange genug fortgesetzt worden.

Der Versuch hat das nicht uninteressante Resultat ergeben, dass in Folge des Zusatzes von Natriumcarbonat Ameisensäure, wenn auch nicht in grosser Ausbeute, doch immerhin in erheblicher Menge, enstanden ist.

Natriumphosphat. In 700 cm^3 Wasser wurden circa 47 g krystallisirtes Dinatriumphosphat gelöst, Kohlensäure während 14 Tagen durchgeleitet und im Laufe dieser Zeit 4·7 g Aluminiumblech in amalgamirtem Zustande portionenweise eingetragen. Dann wurde vom Niederschlag abfiltrirt und durch Waschen desselben das Filtrat auf 1 l gebracht. Bemerkenswerth ist, dass es nur schwer und nur durch wiederholtes Filtriren gelang ein klares Filtrat zu erhalten, ferner dass das Filtrat schwach alkalisch reagirte und endlich, dass der Thonerdeniederschlag auch nach sorgfältigem Auswaschen des phosphorsauren Natriums noch reichlich Phosphorsäure, offenbar als Aluminiumphosphat, enthielt.

30 cm^3 aus dem Liter Filtrat, mit Natriumcarbonat versetzt, consumirten 18·5 cm^3 Permanganatlösung, woraus sich für den ganzen Liter ein Gehalt von 0·9037 g Ameisensäure berechnet.

Dass die reducirende Substanz auch wieder nichts anderes als Ameisensäure war, ergab sich aus ihrer Überführung in ameisensaures Baryum. 850 cm^3 aus dem Liter Filtrat wurden mit dem Thonerdeniederschlag (der vielleicht auch etwas Ameisensäure enthalten konnte) vereint, mit Schwefelsäure versetzt und mittelst Wasserdampf destillirt. Das saure Destillat wurde durch Schütteln mit überschüssigem kohlensauren Baryum neutralisirt, damit zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen, die Lösung abfiltrirt und zur Trockne gedampft. Das rückständige Salz im Toluolbade getrocknet, wog 1·85 g. Das so erhaltene ameisensaure Baryum ist der Natur der Sache nach mit etwas kohlensaurem Baryum und etwas Baryumsulfat (durch Wirkung der Gasflamme) verunreinigt, aber, wie zahlreiche Versuche zeigten, in so geringem Masse, dass es quantitativ, d. h. für die Berechnung der Ameisensäure nicht in Betracht kommt. Will man das ameisensaure Baryum ganz rein erhalten, so ist es am besten,

das Salz zu lösen, mit einem Tröpfchen Schwefelsäure zu versetzen (um das Baryumcarbonat in das unlöslichere Sulfat überzuführen), eventuell mit etwas reiner Thierkohle zu digeriren, was aber bei den hier besprochenen Versuchen meist nicht nöthig ist, dann abzufiltriren und die Lösung zur Trockne zu dampfen (am besten im Vacuum). Im vorliegenden Falle wurde diese Reinigung, bei der nur 8 *cg* verloren gingen, durchgeführt und dann das Salz nach Trocknen im Toluolbade analysirt.

0·5091 *g* Salz hinterliessen bei Behandlung mit Schwefelsäure 0·5225 *g* $BaSO_4$, daher das Salz 60·37% Ba enthält (Theorie 60·39%).

0·2672 *g* Salz, mit Natriumcarbonat versetzt, erforderten bei der volumetrischen Ameisensäurebestimmung 73·95 cm^3 Permanganatlösung, entsprechend 0·10837 *g* Ameisensäure (Theorie 0·1082 *g* Ameisensäure).

Das Salz ist also reines ameisensaures Baryum. Aus den oben erhaltenen 1·85 *g* Baryumformiat berechnet man für die Gesammtausbeute 2·1765 *g* Salz, d. h. 0·8814 *g* Ameisensäure, was mit dem Ergebniss der auf Ameisensäure berechneten Permanganattitration befriedigend übereinstimmt.

Auch in diesem Versuch ist also Ameisensäure durch Reduction von Kohlensäure gebildet worden, und zwar in grösserer Menge als bei dem vorhergehenden Versuch, in dem Natriumcarbonat statt Phosphat zur Verwendung gekommen war.

Kaliumsulfat. In 700 cm^3 Wasser wurden 23 *g* Kaliumsulfat gelöst, Kohlensäure während 17 Tagen durchgeleitet und während dieser Zeit 5 *g* Aluminium als amalgamirtes Blech portionenweise eingetragen. Die Untersuchung wurde in ganz ähnlicher Weise wie die vorhergehenden durchgeführt.

30 cm^3 aus dem Liter Filtrat, mit Soda versetzt und mit Chamäleon titrirt, erforderten einmal 8·3, ein andermal 8·1 cm^3 Permanganatlösung. Daraus folgt für den ganzen Liter ein Gehalt von 0·4 *g* Ameisensäure.

850 cm^3 aus dem Liter Filtrat, angesäuert und mit Dampf destillirt, gaben ein saueres Destillat, das 0·8211 *g* im Toluolbade getrocknetes Baryumsalz lieferte. Dieses Salz war ameisen-

saures Baryum, denn 0·3077 *g* davon lieferten 0·3152 *g* $BaSO_4$, enthielten also 60·25% Ba (Theorie 60·39% Ba). Die 0·8211 *g* ameisensaures Baryum entsprechen 0·3325 *g* Ameisensäure, woraus man für den ganzen Liter einen Gehalt von 0·3912 *g* Ameisensäure berechnet, der dem mit der Permanganatmethode ermittelten Gehalt nahe kommt.

Nachdem auch in diesem Falle Ameisensäurebildung nachgewiesen worden war, schien es mir von einigem Interesse, auszumitteln, ob die Menge des zugesetzten Salzes auf die Menge der entstehenden Ameisensäure Einfluss übt. Zu diesem Zwecke wurden einige Zeit später noch die folgenden zwei Versuche mit Kaliumsulfat angestellt, bei deren einem 40 *g*, bei dem anderen 8 *g* Kaliumsulfat verwendet wurden, während sonst die Versuchsbedingungen dieselben blieben, wie im vorstehenden Versuch.

60 cm^3 aus dem Liter Filtrat (von dem Versuch mit 40 *g* Kaliumsulfat), mit Soda versetzt, erforderten 44·62 cm^3 Permanganatlösung, woraus man für den ganzen Liter einen Gehalt von 1·0898 *g* Ameisensäure berechnet.

850 cm^3 desselben Filtrates, mit Schwefelsäure versetzt und mit Dampf destillirt, lieferten nach Überführung des Destillates in Baryumsalz 2·0758 *g* im Toluolbade getrocknetes, ameisensaures Baryum, woraus man für den ganzen Liter einen Gehalt von 0·989 *g* Ameisensäure berechnet.

Bei der Gelegenheit wurde beobachtet, dass das Filtrat von dem Thonerdeniederschlag eine alkalische Reaction besass, sowie ferner dass der Niederschlag, nachdem er so lange gewaschen war, bis das Waschwasser keine Schwefelsäurereaction mehr zeigte, nach dem Auflösen in Salzsäure mit Baryumchlorid starken Niederschlag gab. Es war also Schwefelsäure in unlöslicher Form (basisch schwefelsaure Thonerde) in den Niederschlag übergegangen.

Bei dem Versuch mit 8 *g* Kaliumsulfat consumirten 100 cm^3 aus dem Liter Gesammtfiltrat, nach Versetzen mit Soda, 29·5 cm^3 Permanganatlösung, daher das gesammte Filtrat 0·4323 *g* Ameisensäure enthält.

850 cm^3 desselben Filtrates, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Dampf destillirt, lieferten 0·854 *g* im Toluolbad

getrocknetes Baryumsalz, welches, mit Schwefelsäure behandelt, 0·8736 *g* $BaSO_4$ gab, also 60·17 % Ba enthielt (ameisensaures Baryum verlangt 60·39 % Ba). Aus der so nach der Destillationsmethode gefundenen Menge ameisensaures Baryum berechnet sich für den ganzen Liter ein Gehalt von 0·4069 *g* Ameisensäure.

Auch in diesem Falle konnte in dem gewaschenen Thonerdeniederschlag ein Gehalt von Schwefelsäure constatirt werden.

Der Versuch mit 8 *g* schwefelsaurem Kalium hat ungefähr ebenso viel Ameisensäure ergeben, als der früher mit 23 *g* durchgeführte, aber kaum halb so viel als derjenige, bei dem 40 *g* Sulfat verwendet wurden. Es ist darnach immerhin wahrscheinlich, dass die grössere Salzmenge der reichlicheren Bildung von Ameisensäure günstig ist.

Kaliumtartrat. In 700 cm^3 Wasser wurden circa 30 *g* neutrales weinsaures Kalium aufgelöst, Kohlensäure während 17 Tagen durch die Lösung geleitet und portionenweise 5 *g* Aluminium als amalgamirtes Blech allmälig eingetragen. Schliesslich wurde vom Thonerdeniederschlag abfiltrirt, dieser gewaschen und das Filtrat auf 1 *l* gebracht. Dasselbe besass alkalische Reaction von entstandenem Kaliumcarbonat und enthielt Aluminium offenbar als weinsaures Salz in Lösung.

900 cm^3 aus dem Liter Filtrat wurden mit dem in Schwefelsäure gelösten Thonerdeniederschlag vereint und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei dafür gesorgt wurde, dass die Lösung im Destillirkolben stets verdünnt blieb. Das saure Destillat, in Baryumsalz übergeführt, gab 2·225 *g* im Toluolbade getrocknetes Salz, von welchem 0·4419 *g*, mit Schwefelsäure behandelt, 0·4533 *g* $BaSO_4$ lieferten, also 60·34 % Ba enthielten (ameisensaures Baryum 60·39 % Ba). Man berechnet daraus für die Gesammtausbeute an Ameisensäure 1·0011 *g*. (Der kleine Rechnungsfehler, der daraus erwächst, dass möglicherweise etwas Ameisensäure aus dem Thonerdeniederschlag zur Säure des Filtrates hinzugekommen ist, dürfte kaum in Betracht kommen.)

Sämmtliche vorstehende Versuche, bei denen Aluminiumamalgam auf wässerige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Alkalisalzen zur Wirkung gekommen ist, haben in Bezug auf Reduction der Kohlensäure zu Ameisensäure ein positives Ergebniss gehabt. Bemerkenswerth ist, dass Natriumcarbonat die relativ schlechteste Ausbeute ergeben hat.

Einwirkung von Zink, Magnesium oder Aluminium und Säuren auf wässerige Kohlensäurelösung bei Gegenwart von Alkalisalzen.

Sämmtliche Versuche dieser Art ergaben ein negatives Resultat. Es fand keine merkliche Reduction der Kohlensäure statt und wurden nur, ähnlich wie in früheren negativen Versuchen, über die schon berichtet worden ist, Spuren von Ameisensäure erhalten. Daran wurde nichts geändert, wenn statt granulirten Zinks oder Zinkdrehspähnen verkupfertes Zink (das sogenannte Kupferzinkpaar) oder platinirtes Zink, die viel energischer auf verdünnte Säuren einwirken, verwendet wurde.

Die Säure wurde allmälig eintropfen lassen oder portionenweise zugesetzt, und zwar im Allgemeinen nicht mehr als der Menge des verwendeten Metalles äquivalent war. Meist wurde Schwefelsäure verwendet, in einzelnen Versuchen Essigsäure oder Buttersäure. Als Salze, die zugesetzt wurden, fanden entweder Kaliumsulfat oder Natriumphosphat, in einem Versuch Kaliumbutyrat Verwendung.

Die Ausführung der Versuche und die Untersuchung der Lösungen nach der Reaction geschah in derselben Weise, wie es früher beschrieben wurde, oder mit den durch den gegebenen Fall gebotenen Modificationen, daher von deren näherer Beschreibung wohl abgesehen werden darf. Folgende Versuche wurden ausgeführt:

700 cm^3 Wasser + 23 g Kaliumsulfat + 15 g Zink, dazu im Laufe von 10 Tagen 22·7 g Schwefelsäure in 10 Portionen eingetragen, dann noch so lange stehen gelassen, als die Wasserstoffentwicklung anhielt. Während der ganzen Versuchsdauer wurde Kohlensäure durchgeleitet.

700 cm^3 Wasser + 45 g Dinatriumphosphat + 15 g Zink, dazu im Laufe von acht Tagen 23 g Schwefelsäure portionen-

weise zugefügt und während dieser Zeit und während weiterer acht Tage Kohlensäure durchgeleitet. Dann noch vier weitere Wochen stehen gelassen, ehe zur Untersuchung geschritten wurde.

1000 cm^3 Wasser + 24 g Kaliumsulfat + 37 g Kupferzink (enthaltend circa 22 g Zink), dazu 15 g Eisessig gefügt und während 17 Tagen zugleich Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet.

In 600 cm^3 Wasser wurden 24 g Kaliumsulfat gelöst und in kleinen Portionen platinirtes Zink (im Ganzen 9 g), ferner abwechselnd Schwefelsäure und Kali eingetragen; während der ganzen Versuchsdauer von 13 Tagen strömte Kohlensäure durch die Flüssigkeit.

Auf 15 g platinirtes Zink wurden 500 cm^3 Wasser mit darin aufgelösten 24 g Kaliumbutyrat gegossen und allmälig 20 g Buttersäure eintropfen gelassen. Nach 10 Tagen wurde die überstehende Lösung vom Zink abgegossen und abermals Wasser, buttersaures Kalium und Buttersäure in denselben Mengen und Verhältnissen dazugebracht. Während der ganzen 20tägigen Versuchsdauer wurde Kohlensäure durchgeleitet.

In 700 cm^3 Wasser wurden 45 g Dinatriumphosphat gelöst, 5 g Aluminium sammt der äquivalenten Menge Schwefelsäure eingetragen und zur Erleichterung des Angriffes noch etwas Quecksilber zugesetzt. Während der ganzen fünftägigen Versuchsdauer wurde Kohlensäure durchgeleitet.

In 700 cm^3 Wasser wurden 24 g Kaliumsulfat gelöst und 6 g Magnesium in Portionen zu $^1/_2$ g unter jedesmaligem Zusatz der äquivalenten Menge Schwefelsäure eingetragen. Kohlensäure während der ganzen Versuchsdauer durchgeleitet.

Die folgenden Versuche wurden in Gegenwart von Alkalisalzen, aber ohne Zusatz von Säuren ausgeführt.

Einwirkung von Magnesium oder platinirtem Magnesium auf wässerige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Alkalisalzen.

In 700 cm^3 Wasser wurden 45 g krystallisirtes Dinatriumphosphat gelöst, Kohlensäure durchgeleitet und portionenweise 6 g Magnesium eingetragen. Die Einwirkung erfolgt unter Bildung eines weissen Niederschlages nur sehr langsam, so

dass der Versuch unterbrochen wurde, bevor alles Magnesium consumirt war. In dem Filtrate konnten nur zweifelhafte Spuren von Ameisensäure aufgefunden werden.

In einem zweiten, ganz ähnlichen Versuch wurde platinirtes Magnesium verwendet. Um diesmal den Versuch zu Ende führen zu können, wurde nach Aufhören der Einwirkung von dem entstandenen weissen, krystallinischen Niederschlag abfiltrirt, zum Kochen erhitzt, wodurch noch ein flockiger Niederschlag abgeschieden wurde, abermals filtrirt und das Filtrat zur Fortsetzung des Versuches durch Sättigen mit Kohlensäure und Eintragen einer neuen Partie platinirtes Magnesium benützt. Diese Operationen (Aufkochen und Abfiltriren) wurden mehrmals wiederholt und dadurch erreicht, dass im Laufe von 18 Tagen 6 *g* Magnesium zur Einwirkung kamen.

Die erhaltenen Niederschläge scheinen aus Magnesiumnatriumphosphat zu bestehen und durch Waschen mit Wasser Zersetzung zu erleiden. In dem Filtrat konnten wieder nur Spuren von Ameisensäure aufgefunden werden.

Einwirkung von platinirtem Zink auf wässerige Lösung von Kaliumhydroxyd oder Ammoniak, während Kohlensäure durchgeleitet wurde.

Auch das Ergebniss dieser Versuche, bei denen die Anfangs lebhafte Wasserstoffentwicklung allmälig aufhörte und sich ein Carbonatniederschlag bildete, war negativ.

Im Anschlusse an diese Versuche prüfte ich auch Maly's Angabe, dass heisse Kalilauge mit Zink und Zinkcarbonat Ameisensäure liefert.

15 *g* Zinkstaub und 5 *g* Zinkcarbonat wurden mit 200 *g* Wasser, in dem 20 *g* Kaliumhydroxyd gelöst waren, übergossen und durch 48 Stunden gelinde erwärmt, wobei nur sehr geringe Gasentwicklung beobachtet wurde. Als dann überschüssige Schwefelsäure zugesetzt wurde, trat starke Wasserstoffentwicklung ein; im Destillat konnte keine Ameisensäure nachgewiesen werden. Ich fand also Maly's Angabe nicht bestätigt. Übrigens sind die Bedingungen, unter denen er arbeitete, aus der Ab-

handlung nicht zu ersehen, und gibt er anderseits selbst an, nur sehr wenig Ameisensäure erhalten zu haben.

Es ist bemerkenswerth, dass sämmtliche sehr zahlreiche Versuche, in denen Zink zur Wasserstoffentwicklung benützt worden ist, ausnahmslos ein negatives Resultat ergeben haben. Man könnte dadurch auf den Gedanken gebracht werden, dass möglicherweise die in Lösung gehenden Zinksalze ein Hinderniss für die Reduction der Kohlensäure abgeben, und es schien mir daher im Interesse einer richtigen Interpretation der beschriebenen Versuche wünschenswerth, einen darauf bezüglichen Versuch anzustellen.

700 cm^3 Wasser, in denen 45 g krystallisirtes Zinksulfat gelöst waren, wurden mit Kohlensäure gesättigt und, während Kohlensäure durch 12 Tage durchgeleitet wurde, 2000 g Natriumamalgam in Portionen zu 100 g und zugleich 16 g Schwefelsäure, in entsprechende Portionen getheilt, eingetragen. Dann wurde von Quecksilber abfiltrirt, gewaschen und das Filtrat auf 2 l gebracht.

50 cm^3 des Filtrates lieferten bei der Natriumbestimmung nach Abscheidung des Zinks mittelst Schwefelammonium und Chlorammonium 1·0322 g Na_2SO_4, woraus man für die ganzen 2 l Filtrat einen Gehalt von 13·392 g Natrium berechnet.

100 cm^3 des Filtrates, mit Soda versetzt, consumirten 55·85 cm^3 Permanganatlösung; daher enthalten die 2 l Filtrat 1·6369 g Ameisensäure.

1750 g des Filtrates, mit Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destillirt, gaben ein saueres Destillat, das, in Baryumsalz übergeführt, 3·0136 g im Toluolbade getrocknetes ameisensaures Baryum lieferte. Daraus berechnet man für die 2 l Filtrat einen Gehalt von 1·3947 g Ameisensäure.

Der Versuch hat also ergeben, dass die Reduction von Kohlensäure zu Ameisensäure auch in Gegenwart von gelöstem Zinksalz (wenigstens von basischem Sulfat) stattfinden kann.

Überblickt man die ganze Reihe von Versuchen, über die in Vorstehendem Bericht erstattet worden ist, so lassen sich

mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit die folgenden Schlüsse daraus ziehen:

1. In Wasser gelöste Kohlensäure wird durch nascirenden Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht reducirt.

2. Bicarbonate von Alkali- oder alkalischen Erdmetallen (nicht von Magnesium), besonders wenn sie in Entstehung begriffen, d. h. die Bedingungen zu ihrer Bildung gegeben sind, werden durch nascirenden Wasserstoff leicht, und zwar immer zu ameisensaurem Salz reducirt.

3. Jedesmal, wenn in den beschriebenen Versuchen überhaupt Ameisensäure sich gebildet hat, ist ihre Bildung nach 2) erfolgt.

4. Das Licht spielt bei den hier behandelten Reductionen keinerlei Rolle.

5. Das einzige Reductionsproduct ist Ameisensäure.

Discussion dieser Sätze. Satz 1 ergibt sich aus der Betrachtung sämmtlicher mit negativem Erfolg ausgeführter Versuche. Wohl ist bei der Mehrzahl derselben die Reaction der Lösung mehr oder minder stark sauer gewesen, und könnte man geneigt sein, nicht sowohl in den Versuchsbedingungen, welche die Bildung von Bicarbonat ausschliessen, als vielmehr in dem Vorhandensein freier Säure die Ursache des negativen Ergebnisses zu suchen. Aber mit einer solchen Deutung im Widerspruch stehen die Beobachtungen, dass wässerige Kohlensäure durch Magnesium und insbesondere, dass sie durch Aluminiumamalgam nicht reducirt wird.

Der Versuch mit Aluminiumamalgam bietet für eine Reduction der wässerigen Kohlensäure, wenn sie überhaupt möglich ist, die einfachsten und günstigsten Bedingungen; hier ist keine Säure zugegen, noch sonst ein Körper, der die Reaction beeinträchtigen könnte, und anderseits ist das Aluminiumamalgam ein sehr kräftig wirkendes, reducirendes Agens, das zugleich den Vortheil bietet, keine stürmische Wasserstoffentwicklung hervorzurufen.

Die sub 2) und 3) ausgesprochenen Sätze stehen in Einklang mit den Beobachtungen über die Einwirkung von Natrium-, Kalium- oder Baryumamalgam auf wässerige Kohlensäure. Nicht nur wurde eine Reduction von Kohlensäure zu Ameisensäure, respective von nascirendem Bicarbonat zu Formiat festgestellt, sondern die Ausbeute nähert sich der theoretischen Menge. Weniger evident mag es erscheinen, dass die beobachtete Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam auf Wasser, Kohlensäure und Alkalisalze (ohne Alkalisalze findet keine Reduction statt) auf die gleiche Ursache, nämlich die Bildung von nascirendem Bicarbonat zurückzuführen ist. Wenn man aber erwägt, dass bei dieser Reaction nachgewiesenermassen die entstehende Thonerde sich eines Theiles der im Alkalisalz enthaltenen Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure) bemächtigt, dass also nothwendigerweise Alkali frei wird, welches dann mit überschüssiger Kohlensäure und nascirendem Wasserstoff zusammentrifft, so sieht man, dass hier in der That die sub 2) erforderten Bedingungen für Ameisensäurebildung hergestellt sind. Allerdings unterliegt nur ein kleiner Theil des Alkalisalzes der besprochenen Umsetzung, aber dementsprechend findet auch die Ameisensäurebildung nur in beschränktem Masse statt und bleibt quantitativ weit hinter derjenigen zurück, die durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Wasser und Kohlensäure statt hat.

Ich werde in einem noch anzuführenden Versuche, der in der Absicht, die hier gegebene Deutung zu prüfen, unternommen wurde, darthun, dass man die Ausbeute an Ameisensäure sehr beträchtlich erhöhen kann, wenn man dafür sorgt, dass aus dem in Lösung befindlichen Alkalisalz eine grössere Menge Alkali während des Versuches in Freiheit gesetzt wird.

Auffallend und der gegebenen Erklärung widersprechend mag es erscheinen, dass bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam auf eine wässerige Lösung von kohlensaurem Natrium, durch die Kohlensäure geleitet wurde, also bei einem Versuch, der scheinbar die allergünstigsten Bedingungen zur Ameisensäurebildung darbot, nicht nur nicht mehr, sondern sogar weniger Ameisensäure entstand, als bei den mit Anwendung

anderer Alkalisalze ausgeführten Versuchen. Die Erklärung mag vielleicht darin liegen, dass fertiges Bicarbonat schwerer angegriffen wird als das aus Ätznatron, Wasserstoff und Kohlensäure oder anderseits aus Natrium, Wasserstoff und Kohlensäure in Entstehung begriffene.

Ein schwerer wiegender Einwurf gegen die Annahme, dass Ameisensäure nur dann sich bilden kann, wenn nascirender Wasserstoff wirkt, während zugleich die Bedingungen zur Bildung von Bicarbonat gegeben sind, kann aus den Versuchen hergeleitet werden, in denen sich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Wasser und Kohlensäure bei Gegenwart eines Überschusses von Phosphorsäure oder Schwefelsäure Ameisensäure gebildet hat. Dass bei einem während der ganzen Versuchsdauer festgehaltenen Verhältniss von 1 Na auf 1 H_2SO_4 sich jemals im Schosse der Flüssigkeit Bicarbonat oder Ätznatron und zum Schluss ameisensaures Natrium bilden konnte, erscheint kaum annehmbar. Vielleicht ist die folgende Betrachtung geeignet, Beobachtung und theoretische Erklärung in Übereinstimmung zu bringen. Das Natriumamalgam nimmt ein bei weitem kleineres Volumen ein als die Schwefelsäurelösung. In der beliebig dünn zu denkenden Flüssigkeitsschicht, die sich in unmittelbarer Berührung mit dem Natriumamalgam befindet, wird vielleicht die Zahl der Schwefelsäuremoleküle nicht gross genug sein, um das aus dem Quecksilber austretende Natrium vollständig in Sulfat zu verwandeln; es wird daher Natrium übrig bleiben, das entweder direct oder nach Umsetzung zu Ätznatron sich mit Kohlensäure und nascirendem Wasserstoff zu ameisensaurem Natrium vereinigen kann. Freilich wird durch Strömungen in der Flüssigkeit wie durch Diffusion das entstandene ameisensaure Salz sich bald in der ganzen Flüssigkeit vertheilen und in saures Natriumsulfat und freie Ameisensäure umsetzen, aber für die neue, mit dem Amalgam in unmittelbare Berührung tretende Flüssigkeitsschicht wird dasselbe gelten wie oben, so dass in dieser Schicht keine sauere Reaction herrscht und die Möglichkeit zur Bildung von ameisensaurem Natrium gegeben ist. Natürlich wird die Ausbeute an Ameisensäure um so geringer ausfallen, je mehr Schwefelsäure in der Lösung zugegen ist, was ja mit der

Erfahrung übereinstimmt. Dagegen ist leicht einzusehen, dass, wenn verdünnte Schwefelsäure auf Zink, sei es auch in Gegenwart eines neutralen Alkalisalzes, einwirkt, weder an der Berührungsstelle mit Zink, noch an anderer Stelle die Bedingungen zur Bildung von ätzendem Alkali oder von Alkalibicarbonat, daher auch nicht zur Bildung von ameisensaurem Salz gegeben sind. Wenn daher, wie hier als Resultat sämmtlicher Versuche angenommen wird, Kohlensäure selbst nicht reducirbar ist, so muss, wie es in der That das Experiment gezeigt hat, das Ergebniss aller mit Zink (Magnesium, Aluminium) und Säure angestellten Versuche, gleichviel ob Alkalisalz zugegen ist oder nicht, ein negatives sein.

Dagegen könnte man vielleicht in dem negativen Erfolg des Versuches, bei welchem platinirtes Zink auf Ätzkalilösung einwirkte, während Kohlensäure durchgeleitet wurde, einen Widerspruch mit den hier entwickelten Vorstellungen finden, da scheinbar die Bedingungen zur Ameisensäurebildung durch das Zusammentreffen von nascirendem Wasserstoff mit Kali und Kohlensäure realisirt sind. In Wirklichkeit dürfte es sich so verhalten, dass die Wasserstoffentwicklung nur so lange anhält, als freies Ätzkali zugegen ist; ebenso lange aber kann keine Bicarbonatbildung stattfinden, und wenn diese beginnt hört die Wasserstoffentwicklung auf.

Es bliebe noch die Frage übrig, ob neutrales Carbonat durch nascirenden Wasserstoff zu Formiat reducirt werden kann. Versuche, über die ich noch berichten werde, haben diese Frage negativ entschieden.

Dass Magnesium, obgleich es mit kohlensaurem Wasser Wasserstoff (übrigens nur langsam) entwickelt, trotzdem zur Bildung von ameisensaurem Magnesium nicht Anlass gibt, dürfte wohl mit dem schwächer elektro-positiven Charakter dieses Metalles im Vergleich zu Baryum oder den Alkalimetallen zusammenhängen.[1]

Die Sätze 4) und 5) ergeben sich unmittelbar aus den mitgetheilten Versuchen. Was den meines Erachtens sehr wichtigen

[1] Möglicherweise spielt auch die Zersetzung, welcher Magnesiumsalze durch Wasser unterliegen, und die der Bildung eines Ions HCO_3 hinderlich sein mag, dabei eine Rolle.

Satz 5) anlangt, so wurde nicht nur sehr häufig und immer mit negativem Erfolg auf diejenigen Reductionsproducte, deren Bildung am ehesten zu erwarten war, geprüft, wie z. B. auf Oxalsäure, auf Formaldehyd und dessen zuckerartige Condensationsproducte, oder auf Methylalkohol, sondern es wurde auch der auf einen weit grösseren Kreis organischer Substanzen sich erstreckende Beweis erbracht, dass keine andere der Einwirkung auf Permanganat fähige Substanz ausser Ameisensäure entstanden ist. Die Bestimmung der Ameisensäure durch Destillation und Wägung der destillirten Säure in Form von Baryumsalz gab zwar etwas kleinere Werthe als die Bestimmung mittelst Permanganat in der ursprünglichen, der Reduction unterworfenen Flüssigkeit, aber die Differenz ist so gering, dass sie auf Rechnung der bei der Destillationsmethode unvermeidlichen Versuchsfehler (die in der Richtung liegen zu wenig finden zu lassen) gesetzt werden muss. Unter allen Umständen ist für das Vorhandensein solcher von Ameisensäure verschiedener, auf Permanganat reducirend wirkender Körper eine äusserst enge Grenze gezogen, so dass es sich wenn überhaupt höchstens um das Auftreten von Spuren solcher Körper handeln könnte.

Die vorstehende Discussion der fünf Sätze, die ich als das Resultat vorliegender Experimentaluntersuchung ansehe, hat noch einige Versuche zur Aufklärung aller in Betracht kommenden Umstände und zur eventuellen Bestätigung der aufgestellten Behauptungen wünschenswerth gemacht und will ich daher dieselben hier anschliessen.

Zur Bestätigung für die Behauptung, dass bei den Versuchen mit Aluminiumamalgam in Gegenwart von Alkalisalzen die Ameisensäurebildung an das Freiwerden von Alkali geknüpft ist und daher in dem Masse reichlicher erfolgt als mehr Alkali aus seinem Salz abgeschieden wird, dient der folgende Versuch:

In 1 *l* Wasser wurden 23 *g* Kaliumsulfat aufgelöst und, während Kohlensäure sieben Tage lang durchströmte, 5 *g* Aluminium in amalgamirtem Zustand portionenweise eingetragen. Zugleich tropfte während der ganzen Versuchsdauer Baryt-

wasser, dessen Gesammtquantum den 23 *g* Kaliumsulfat äquivalent war, durch einen Tropftrichter in die Flüssigkeit. Der reichliche Niederschlag, der sich während der Reaction bildete und von dem schliesslich abfiltrirt wurde, bestand aus Thonerde, schwefelsaurem und kohlensaurem Baryum. Das Filtrat sammt Waschwasser wurde auf einen Liter eingedampft.

100 cm^3 aus dem Liter Filtrat mit Soda versetzt erforderten bei der volumetrischen Ameisensäurebestimmung 350·1 cm^3 Permanganatlösung, woraus sich für das ganze Filtrat ein Gehalt von 5·1305 *g* Ameisensäure ergibt.

800 cm^3 des Filtrates mit Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destillirt lieferten nach Überführung des sauren Destillates in Baryumsalz 9·9493 *g* im Toluolbade getrocknetes Salz, wovon 0·521 *g* nach Abdampfen mit Schwefelsäure etc. 0·5334 *g* $BaSO_4$ hinterliessen. Das Salz enthält daher 60·22% Ba und ist also ameisensaures Baryum (Theorie 60·39% Ba). Aus der erhaltenen Menge Baryumsalz berechnet man für den ganzen Liter einen Gehalt von 5·0363 *g* Ameisensäure, was dem mittelst Permanganat ermittelten Gehalt sehr nahe kommt.

Vergleicht man die hier erhaltene Ausbeute an Ameisensäure mit der bei einem früheren Versuch ohne Zusatz von Baryt, aber unter sonst ganz gleichen Umständen erhaltenen (0·4 *g* Ameisensäure), so sieht man, dass sie mehr als das Zwölffache beträgt, was weit über zufällige Differenzen von einem Versuch zum anderen hinausgeht und offenbar auf Rechnung des zugefügten Baryts, respective des aus dem Kaliumsulfat dadurch frei gewordenen Kalis, das sich mit Kohlensäure und nascirendem Wasserstoff zu Formiat vereinigt, zu setzen ist.

Zur Prüfung, ob neutrales Natriumcarbonat durch nascirenden Wasserstoff reducirbar ist, wurden 11·33 *g* frisch geschmolzenes Natriumcarbonat in 800 cm^3 ausgekochten Wassers gelöst und an acht aufeinander folgenden Tagen je 50 *g* eines circa 2½% igen Natriumamalgams, im Ganzen also 400 *g* davon eingetragen. 12 Tage nach der letzten Eintragung wurde vom Quecksilber abfiltrirt und das Filtrat nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure der Destillation mit Wasser-

dampf unterworfen. Das Destillat war nicht sauer, es war also keine Ameisensäure entstanden.

Ein zweiter ähnlicher Versuch, in welchem 6 *g* Natrium in Form einprocentigen Amalgams successive in 12 Portionen in eine Lösung von 15 *g* calcinirter Soda eingetragen wurden, ergab nur Spuren von Ameisensäure.

Nicht uninteressant ist es, diese Versuche mit dem folgenden zu vergleichen, der sich nur dadurch unterscheidet, dass in die Sodalösung ausser dem Natriumamalgam noch zugleich Schwefelsäure eingetragen wurde, und zwar in solchem Verhältniss, dass dadurch nicht nur das eingetragene Natrium, sondern schliesslich auch die Hälfte der vorhandenen Soda in Sulfat übergeführt wurde. Es musste daher Bicarbonat in der Lösung sich bilden.

15 *g* geglühtes Natriumcarbonat wurden in 700 cm^3 Wasser gelöst und in die Lösung $6^1/_2$ *g* Natrium in Form von einprocentigem Amalgam, und zwar successive in 13 Portionen à $^1/_2$ *g* Natrium eingetragen. Zugleich mit jeder Eintragung liess ich ein gemessenes Quantum verdünnter Schwefelsäure, das 1·6 *g* H_2SO_4 enthielt, eintropfen, so dass im Ganzen 20·8 *g* H_2SO_4 verwendet wurden. Nach 12tägiger Dauer des Versuches (was für eine vollständige Reaction des Natriumamalgams allerdings nicht ausreicht) wurde abfiltrirt und das Filtrat auf 1 *l* gebracht. 100 cm^3 davon, mit Soda versetzt, erforderten im Mittel zweier Versuche 23 cm^3 Permanganatlösung, woraus man für den ganzen Liter Filtrat einen Gehalt von 0·337 *g* Ameisensäure berechnet. Dies Resultat wurde noch an einem anderen Theile des Filtrates durch Destillation mit Schwefelsäure und Überführung des Destillates in ameisensaures Baryum, das gewogen und dessen qualitative Reactionen beobachtet wurden, controlirt.

Hier also, offenbar weil Gelegenheit zur Bicarbonatbildung gegeben war, ist Ameisensäure in erheblicher Menge entstanden. Dass die Ausbeute nicht noch grösser war, ist wohl so zu erklären, dass beim Eintropfen der Schwefelsäure, ferner durch die andauernde Wasserstoffentwicklung Kohlensäure entwichen ist, die in Ermangelung zugeleiteter Kohlensäure nicht ersetzt wurde und für die Formiatbildung verloren ging.

Es wurde auch noch versucht, neutrales Natriumcarbonat durch Aluminiumamalgam zu reduciren, indem 18 *g* Soda in 700 cm^3 Wasser gelöst und allmälig 5 *g* Aluminium in Form von Amalgam eingetragen wurden. Die Einwirkung war eine äusserst langsame, so dass circa zwei Monate zur Umwandlung des Aluminiums in Thonerde erforderlich waren. Obwohl die langsame Entwicklung des Wasserstoffes für die Reduction nur günstig sein konnte, wurde dennoch keine Reduction beobachtet und konnte keine Ameisensäure nachgewiesen werden.

Zum Schlusse möchte ich noch auf eine im Vorstehenden mehrfach erwähnte auffallende Beobachtung zurückkommen. In den meisten Versuchen nämlich, deren Ergebniss in Bezug auf Reduction der Kohlensäure zu Ameisensäure als negativ bezeichnet worden ist, wurden, wofern eine sorgfältige Untersuchung vorgenommen wurde, Spuren von Ameisensäure aufgefunden. Der Nachweis, der nur qualitativ geführt werden konnte, stützte sich meist darauf, dass beim Destilliren der angesäuerten Reductionsflüssigkeit ein ganz schwach saueres Destillat erhalten wurde, das mit Baryumcarbonat sehr wenig eines löslichen Salzes lieferte, an dem reducirende Wirkung auf Kaliumpermanganat, auf alkalische Silberlösung auf Mercurichlorid constatirt wurde. Ich lasse es dahin gestellt, ob der Schluss auf Ameisensäure unter solchen Umständen ein ganz zuverlässiger ist. Wie vorsichtig man mit solchen Schlüssen sein muss, mag z. B. daraus entnommen werden, dass Natriumamalgam, in vorher ausgekochtes Wasser eingetragen, demselben eine freilich nur sehr geringe reducirende Wirkung auf Kaliumpermanganat mittheilt (sei es von einer Spur im Wasser zurückgehaltener Kohlensäure, die in Ameisensäure übergeführt wird, sei es von Unreinheiten des Natriumamalgams), — dass eine ähnliche sehr schwach reducirende Wirkung dem mit Schwefelsäure versetzten Wasser durch Auflösen von Zink (Unreinheiten des Zinks) mitgetheilt wird, — dass beim anhaltenden Destilliren von Wasser aus einem mit Kork versehenen Kolben organische Substanz von dem Kork an den Destillationsrückstand abgegeben wird, in solchem Masse, dass das rückständige Wasser eine nicht unerhebliche reducirende Wirkung auf

Permanganat annimmt. Das Alles sind Fehlerquellen, die, wenn es sich um das Aufsuchen von Spuren reducirender Substanzen handelt, einen Beobachter täuschen können und die ich desshalb hier angeführt habe.

Lässt man aber den oben auf die angeführten Reactionen gestützten Nachweis der Ameisensäure gelten, was immerhin wahrscheinlich ist, so könnte man zur Erklärung in einzelnen Fällen wohl an eine kleine Verunreinigung mit Alkalibicarbonat (das z. B. selbst aus den Glasgefässen in die kohlensaure Flüssigkeit gelangen kann) denken, aus dem sich Formiat gebildet haben kann; es ist aber auch möglich, dass der in so vielen verschiedenartigen Versuchen beobachteten Bildung sehr kleiner Mengen von Ameisensäure eine von Verunreinigungen unabhängige Ursache allgemeinerer Art zu Grunde liegt Während man nämlich annehmen darf, dass Alkalibicarbonat in Ionen gespalten in der Lösung existirt und dass es das Ion — O.CO.OH ist, welches durch nascirenden Wasserstoff in das Ion — O.CO.H der Ameisensäure übergeführt wird, ist für in Wasser gelöste Kohlensäure eine Spaltung in Ionen nicht, oder doch nur in sehr viel geringerem Ausmass anzunehmen. Da kohlensaueres Wasser ein sehr schlechter Leiter ist, so dürfte die Kohlensäure ganz vorwiegend als Anhydrid und nicht, wie man häufig annimmt,[1] als H_2CO_3 darin enthalten sein. Die vergleichsweise wenigen Moleküle H_2CO_3, die in Ionen H und HCO_3 gespalten in der Lösung sich finden, könnten dann zur Bildung sehr kleiner Mengen von Ameisensäure den Anlass geben.

Meinem Privatassistenten Herrn Dr. J. Kreidl, der mich bei der Ausführung der meisten hier beschriebenen Versuche in eifrigster Weise unterstützt hat, spreche ich meinen wärmsten Dank für seine Bemühungen aus.

[1] Ballo (Berl. Ber. 1882, S. 3004) und Kappel (Jahresb. d. Ch., 1887, S. 443) sehen in der Thatsache, dass Magnesium nicht von Wasser, wohl aber von kohlensäurehältigem Wasser unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird, einen sicheren Beweis für die Existenz von H_2CO_3 in der Lösung. Mir scheint dieser Beweis nicht stringent. Wasser, in dem Chlor gelöst ist, wirkt oxydirend auf viele Stoffe, auf die es sonst nicht einwirkt; daraus folgt aber nicht, dass Chlor und Wasser zu einer chemischen Verbindung zusammengetreten sind.

Über o-Bromphenylnaphtylketon

von

Dr. **R. J. Knoll** und Dr. **Paul Cohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1895.)

Im Anschlusse an eine Arbeit über einige Derivate des Phenylindoxazens, welche der eine von uns hier mitgetheilt hat,[1] wurden wir veranlasst einige analoge Versuche in der Naphthalinreihe aufzunehmen, und es gelang uns das Ausgangsproduct unserer Untersuchung, das gebromte Phenylnaphtylketon, völlig rein zu erhalten. Im Nachfolgenden wollen wir über den bei der Darstellung des Ketons eingeschlagenen Weg berichten.

Heidenreich hat bei der Darstellung von Tolyl-Indoxazen[2] die Beobachtung gemacht, dass sich die Indoxazenbildung nicht auf die Naphthalin- und Tiophenreihe ausdehnen lasse und schliesst seine Abhandlung damit, dass er bei den Versuchen, die betreffenden Ketone darzustellen, stets völlig verharzte Producte erhielt, die sich nicht weiter verarbeiten liessen. Obwohl dieser Passus zur Fortsetzung der Versuche nicht besonders einladend war, liessen wir uns durch die Schwierigkeiten, die die Reindarstellung der Ketone bieten musste, doch nicht abschrecken und sind so zu einem günstigen

---

[1] Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. mathem.-naturw. Cl., Bd. CIII, Abth. II. b., November 1894.

[2] Berl. Chem., Ber., XXVII, 1452.

Resultate gelangt, indem wir das o-Bromphenylnaphtylketon als einen schön krystallisirten Körper erhalten haben.

Im Nachfolgenden seien die Einzelheiten der Versuche, sowie die Analysen angegeben.

Condensation von Brombenzoylchlorid mit Naphthalin.[1]

20 *g* o-Brombenzoylchlorid und 12 *g* Naphthalin werden in 120 *g* Schwefelkohlenstoff gelöst und in diese Lösung unter Kühlung und Schütteln 20 *g* frisch nach Gattermann bereitetes Aluminiumchlorid[2] fein gepulvert und in kleinen Portionen eingetragen, wobei man eine lebhafte Salzsäureentwicklung bemerkt. Man erwärmt dann den Kolbeninhalt mit aufgesetztem Kühler noch circa drei Stunden auf dem Wasserbade, bis kein Salzsäuregas mehr entweicht. Hierauf giesst man die Masse in kaltes Wasser, säuert mit Salzsäure an, um noch etwa unverändertes Aluminiumchlorid zu lösen und leitet Wasserdampf durch, bis der Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Naphthalin vollständig[3] übergegangen sind. Nachdem mit Wasser gut ausgewaschen ist, kocht man einige Minuten mit verdünnter Natronlauge, wäscht abermals mit Wasser nach und erhält so eine dunkle schmierige Masse, welche bei längerem Stehen im Exicator zu einem braunen Körper erstarrt. Zur Reinigung des Ketons verfährt man folgendermassen: Das beschriebene Keton wird mit der dreifachen Menge Alkohol versetzt und am Wasserbade erwärmt, sodann kühlt man dasselbe mit Eis ab, bis eine milchige Trübung sichtbar wird; man giesst den oben befindlichen Alkohol ab, aus welchem sich das reine Keton nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation, sowohl mit der Lösung als auch mit dem Rückstande, dann bei starker Kühlung und Reiben mit dem Glasstabe als weisser flockiger Niederschlag durch Filtriren gewinnen lässt. Die harzigen Verunreinigungen des Rohketons bleiben bei jeder der beschriebenen Operationen als specifisch schwerer und, da

---

[1] Friedel-Crafft's Ann. chem. phys., 1884 (6; 1 p. 489).

[2] Berl. Ber., XXV, S. 3521.

[3] Karl Elbs, Beitrag zur Kenntniss aromatischer Ketone. Journal für prakt. Chemie, 141, 181.

in Alkohol weniger löslich, am Boden der Schale zurück. Durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol kann man dasselbe in farblosen, monoklinen Prismen erhalten.

Das Keton ist in Alkohol und Petroläther schwer, in Äther leicht löslich und schmilzt bei 89°. Die Ausbeute ist befriedigend.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. Die Brombestimmung wurde derart mit Kalk ausgeführt, dass die alkalische Lösung mit Salpetersäure angesäuert mit $^1/_{10}$ normaler Silberlösung titrit und nach Volkard mit $^1/_{10}$ normalem Rhodanammon zurückgemessen wurde. 0·2730 *g* erforderten 8·7 *cm*³ Silberlösung.

II. 0·2285 *g* gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·5505 *g* CO_2 und 0·0793 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4Br.CO.C_{10}H_7$
C.....	65·70	65·59
H	3·85	3·53
Br.....	25·49	25·69

Herr Dr. Heberdey hatte die Freundlichkeit, die Krystalle im mineralogischen Institute des Herrn Prof. Schrauf an der k. k. Universität einer Messung zu unterziehen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

Krystallsystem: monoklin.

Axenverhältniss: $a : b : c = 2·714 : 1 : 2·267$.

$\eta = 99° 44'$.

Von Derivaten dieses Körpers stellten wir die Sulfosäure durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure dar, worin sich das Keton mit orangerother Farbe löst und bei längerem Stehenlassen als farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 143° erhalten werden kann, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen sind.

Durch Behandlung des Ketons mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure in weingeistiger Lösung im zugeschmolzenen Rohre bei

110° konnte das entsprechende Oxim erhalten werden, welches mit Wasser gewaschen und umkrystallisirt einen bei 154 bis 156° schmelzenden Körper darstellt.

Da unsere Versuche aus Mangel an Substanz nicht zum Abschlusse gebracht werden konnten, sollen die weiteren Beobachtungen über die Entbromung dieses Oxims, die Entstehung von α- und β-Naphthylindoxazen und dessen Hydrirung den Gegenstand einer nächsten Mittheilung bilden.

Über die Umwandlung des Triamidophenols in 1, 2, 3, 5-Phentetrol

von

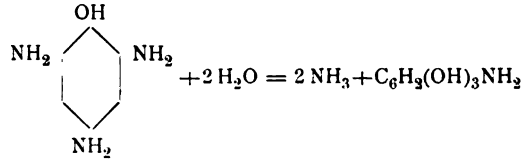
Karl Oettinger.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Amidoderivate des Phloroglucins, die J. Pollak im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat, wurde die Beobachtung gemacht, dass das symmetrische Diäthylamidomonoxybenzol[1] sowohl als auch das Phloramin (symmetrisches Amidoresorcin) bei der Hydrolyse unter Abspaltung von Äthylamin, beziehungsweise Ammoniak in Phloroglucin übergeführt wird.

Diese interessante Reaction erlaubt die Vermuthung, dass auch andere amidirte Phenole in gleicher Weise in die betreffenden Oxyproducte verwandelt werden können.

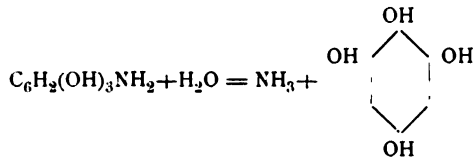
Von dieser Annahme ausgehend habe ich mit den 1, 2, 3, 5-salzsauren Triamidophenol (aus Pikrinsäure) Versuche angestellt, um so das bisher noch nicht beschriebene 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol (Phentetrol) zu erhalten. Diese Voraussetzung hat sich in vollem Umfange bestätigt und ich konnte, wie die folgenden Formeln es veranschaulichen sollen, zum Tetraoxylbenzol gelangen, und zwar liefert das Triamidophenol bei der Hydrolyse zunächst im Sinne der Gleichung



Triamidophenol Trioxyamidobenzol

[1] Monatshefte, *14*, 414 und 423.

ein als Amidotrioxybenzol zu bezeichnendes Product, welches endlich



1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol

in das 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol übergeht.

Ich will nun gleich damit beginnen, die ziemlich mühevolle Darstellung der Producte zu beschreiben.

Vorher muss ich jedoch hervorheben, dass Heinzel[1] bereits die Angabe gemacht hat, dass bei Einwirkung von verdünnten Säuren auf salzsaures Amidodiimidophenol, welches bekanntlich durch den Einfluss oxydirender Agentien aus Triamidophenol gebildet wird, eine Substanz entsteht, welche die Zusammensetzung

$$C_6H_2NH_2(OH)(NH)(OH).HCl$$

besitzt, auf deren Constitution Heinzel jedoch nicht näher eingeht. Die Bildung dieser Base erfolgt auch unter Abgabe von Ammoniak, und ist diese Beobachtung ein Anhaltspunkt für die Erreichbarkeit meiner vorhin geäusserten Ziele.

Das salzsaure Triamidophenol, welches ich zu meinen Versuchen verwendete, habe ich nach der trefflichen Methode von Heinzel dargestellt und habe dasselbe, nachdem es längere Zeit über Kalk im Vacuum gestanden war und alle freie Salzsäure abgegeben hatte, auf folgende Weise verarbeitet.

Einwirkung von Wasser auf Triamidophenol.

Kocht man eine verdünnte Lösung (50 *g* salzsaures Triamidophenol in 1000—1500 *cm*³ luftfreien Wassers) unter fortwährendem Durchleiten eines schwachen Stromes Wasserstoff, so findet ziemlich bald eine Veränderung statt, die sich dadurch zu erkennen gibt, dass eine herausgenommene Probe mit verdünntem Eisenchlorid versetzt nicht mehr die für das Triamidophenol so charakteristische blaue Reaction gibt, sondern eine

[1] Journal für prakt. Chemie, 100, 202.

violette, die endlich, wenn das Kochen hinlänglich lang fortgesetzt wurde, in eine intensiv dunkelkirschrothe übergeht. Dieser Punkt ist erreicht, wenn die Flüssigkeit etwa 4 bis 5 Stunden im Sieden selbstverständlich unter Anwendung eines Rückflusskühlers erhalten wurde. Nach beendeter Einwirkung hat die Lösung eine dunkle, gelbbraune Farbe. Da das entstandene Zersetzungsproduct ausserordentlich luftempfindlich ist, so muss man die Lösung im Wasserstoffstrom erkalten lassen und dann sofort bei möglichst niederer Temperatur im Vacuum abdestilliren. Schon während des Abdampfens scheidet sich eine reichliche Menge von Salmiak aus, was beweist, dass ein Austritt von Amidoresten als Ammoniak stattgefunden hat. Gleichzeitig wird aber auch das Chlorhydrat der neuen Verbindung ausgeschieden. Nach dem Erkalten saugt man die krystallische Ausscheidung ab und engt die sehr dunkel gefärbte Mutterlauge neuerdings ein. Dadurch können noch weitere Quantitäten des Gemisches gewonnen werden.

Dasselbe ist von dunkler Farbe, löst sich leicht in Wasser und kann durch fractionirte Krystallisation eine Abtrennung des Chlorammons nicht erzielt werden.

Die Reindarstellung des salzsauren Trioxyamidobenzols kann aus diesem Gemische direct nicht bewerkstelligt werden, da Lösungsmittel, wie Äther, Essigäther, Aceton die Verbindung kaum aufnehmen, die wässerigen und alkoholischen Lösungen sich aber sofort dunkel färben und sich endlich total zersetzen. Nach vielen vergeblichen Versuchen habe ich gefunden, dass man mit Hilfe der Acetylderivate die Gewinnung des Trioxyamidobenzols erreichen kann. Bevor ich jedoch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid vorgenommen habe, musste ich, um Erfahrungen zu sammeln, erst das Triamidophenol in dieser Richtung untersuchen; ich werde über die Acetylproducte desselben in einer folgenden Mittheilung berichten und will nun die Methode angeben, nach der man am zweckmässigsten die Aufarbeitung vornimmt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Je 50 *g* des im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Gemisches von Chlorammon und salzsaurem Tri-

oxyamidobenzol wurden in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid vertheilt und am Wasserbade schwach erwärmt. Dabei entweicht Acethylchlorid, es tritt Lösung der neuen Verbindung ein, während fast aller Salmiak ungelöst zurückbleibt, vorausgesetzt, dass das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt wurde. Sowie der Bodensatz weiss erscheint, wird erkalten gelassen und derselbe durch Absaugen von der Lösung getrennt. Diese wird nun solange am Wasserbade weiter erwärmt, bis die Verflüchtigung von Acetylchlorid ihr Ende erreicht hat, was in der Regel nach vier bis sechs Stunden der Fall ist. Nach dieser Zeit wird die dunkel gefärbte Flüssigkeit im Vacuum abdestillirt. Es hinterbleibt nun eine dicke, zähe, dunkelbraune Masse, die mit grossen Mengen Wasser wiederholt ausgekocht wird. Wasser löst dieselbe bis auf eine kleine Quantität humusartiger, schmieriger Producte auf. Die Lösung, die eine ziemlich helle Farbe besitzt, scheidet beim mässigen Concentriren eine Verbindung (*A*) krystallinisch ab. Das Filtrat liefert nach dem Einengen weitere Quantitäten *A* und trocknet endlich zu einer zähen, stark nach Essigsäure riechenden Masse (*B*) ein. Die mit *A* bezeichnete Ausscheidung besteht aus zwei Acetylproducten, die mit Hilfe von Benzol ihrer differenten Löslichkeit halber ziemlich leicht getrennt werden können.

Zu diesem Ende wird die Masse *A* mit Benzol am Rückflusskühler erhitzt. Dasselbe färbt sich gelbbraun, löst trotz anhaltenden Kochens einen Theil (α) nicht auf. Beim Abkühlen der heiss filtrirten Benzollösung scheidet sich zunächst eine Substanz ab, die mit (α) identisch ist, während eine Substanz (β), bei weitem der grössere Theil, in Lösung verbleibt und erst nach dem theilweisen Abdunsten in Form von körnigen, harten Krystallen erhalten wird. Durch systematisches Umkrystallisiren der Partie β kann dieselbe von den letzten Spuren der Verbindung α getrennt werden. Selbstverständlich verbindet man damit auch das Entfärben mit Kohle.

So dargestellt bildet die Substanz, die als das

Tetraacetylproduct des Trioxyamidobenzols

zu bezeichnen ist, ein dichtes Pulver, welches aus farblosen, kleinen, glänzenden Krystallkörnern besteht, das in Wasser

schwer, leicht aber in heissem Alkohol und Benzol löslich ist.

Die Verbindung ist vollkommen luftunempfindlich, verträgt höhere Temperatur und besitzt den constanten Schmelzpunkt von 182° C. (uncorr.).

Die Analyse der bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz gab Zahlen, die mit den aus der Formel:

$$C_6H_2\begin{cases}(OC_2H_3O)_3\\NH(C_2H_3O)\end{cases}$$

gerechneten vollkommen übereinstimmen.

I. 0·2481 *g* Substanz gaben 0·4956 *g* CO_2 und 0·1050 *g* H_2O
II. 0·2295 *g* Substanz gaben 0·4584 *g* CO_2 und 0·1000 *g* H_2O.
III. 0·2349 *g* Substanz gaben 9·7 *cm*³ N bei 18° C. und 757·5 *mm*.
IV. 0·2658 *g* Substanz gaben 11·2 *cm*³ N bei 19° C. und 741 *mm*.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	54·48	54·47	—	—	54·37
H	4·70	4·84	—	—	4·85
N	—	—	4·75	4·72	4·53

Zur Controle, ob hier wirklich ein Tetraacetylproduct vorliegt, habe ich eine directe Acetylbestimmung in der Weise ausgeführt, dass ich die Substanz mit Ätzbaryt verseifte, die Essigsäure, die ich mit Hilfe von Phosphorsäure freigemacht habe, abdestillirte und durch Titration bestimmte. Dabei erhielt ich folgende Resultate:

I. 0·7661 *g* Substanz gaben 0·5819 *g* Essigsäure.
II. 0·7000 *g* Substanz gaben 0·5270 *g* Essigsäure.

Dem entspricht in 100 Theilen C_2H_3O (Acetyl):

I.	II.
54·44	53·95

Diese Werthe sind in genügender Übereinstimmung mit jenen, welche die angegebene Formel verlangt:

Gerechnet	Gefunden
55·66	54·19

Triacetylproduct des Trioxyamidobenzols.

Der mit α bezeichnete Antheil, der, wie schon bemerkt, in Benzol schwer löslich ist, wird von warmem Wasser ziemlich leicht aufgenommen und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel unter Anwendung von Thierkohle vollkommen rein erhalten werden. Die Verbindung wird auch von Alkohol leicht aufgenommen. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich die Substanz in glanzlosen, farblosen Nadeln ab, die nach dem Trocknen eine lockere, leichte, wollige Masse bilden, welche selbst in feuchtem Zustande vollkommen luftunempfindlich ist.

Der Schmelzpunkt liegt bei 182—184° C. (uncorr.).

Die Ausbeute an dem Triacetylproduct war eine geringe, so dass ich bloss eine Stickstoff- und eine Acetylbestimmung vornehmen konnte. Die Bestimmungen stehen mit den aus der Formel

$$C_6H_2(OC_2H_3O)_3NH_2$$

gerechneten in Einklang.

I. 0·1992 *g* Substanz gaben 9·4 *cm*³ N bei 18·5° und 740 *mm*.
II. 0·5771 *g* Substanz gaben 0·3824 *g* Essigsäure.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
N	5·27	—	5·24
C_2H_3O	—	47·50	48·31

Weder das Tri- noch das Tetraacetylproduct geben mit Eisenchlorid Farbreactionen.

Beide Verbindungen lassen sich durch Einwirkung von Salzsäure in das

salzsaure Trioxyamidobenzol

verwandeln. Zu diesem Ende wurden je 5 *g* der Acetylproducte in eine Röhre eingebracht und mit 6 cm^3 einer verdünnten Salzsäure (1 : 1) übergossen. Hierauf wurde die Luft durch Einleiten von Kohlensäure ausgetrieben, dann erst zugeschmolzen.

Nach 1—2 stündigem Erhitzen dieser Röhren auf 100 bis 110° ist die Abspaltung der Essigsäure vollendet. Die Lösung des Reactionsproductes besitzt eine braungelbe Färbung und wird von einigen ausgeschiedenen amorphen Flocken filtrirt, hierauf in Eis gekühlt und mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Schon während des Einleitens fällt aus der Lösung ein aus feinen Kryställchen bestehender Niederschlag aus. Derselbe vermehrt sich beim weiteren Sättigen sehr rasch, so dass nach kurzer Zeit das Ganze breiig erstarrt. Nach dem Absaugen und Waschen mit ganz concentrirter Salzsäure wurde das Product über Kalk im Vacuum getrocknet. Es besteht aus fast farblosen, kleinen, glanzlosen Kryställchen, die, unter dem Mikroskop betrachtet, ziemlich scharf begrenzt erscheinen. Zumeist besitzt die Verbindung einen schwach gelblichen Farbenton. Die Substanz ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen verfärben sich ziemlich rasch an der Luft und geben mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Farbenreaction, mit Ätzkali eine gelbgrüne Färbung. Mit Metallchloriden gibt das Product keine brauchbaren Doppelverbindungen. Platin- und Goldchloridlösung werden durch dieselbe reducirt. Seiner ausserordentlichen Empfindlichkeit wegen lässt sich das salzsaure Trioxyamidobenzol durch Umkrystallisiren nicht reinigen.

Für die Analyse habe ich die Darstellung des Chlorates aus ganz reinem Acetylproduct vorgenommen, wodurch ein fast farbloses Präparat erhalten wurde. Übrigens geben auch schwach gefärbte Proben brauchbare Werthe.

Die gefundenen Zahlen stehen mit den aus der Formel

$$C_6H_2(OH)_3NH_2 . HCl$$

gerechneten in völliger Übereinstimmung. Die Analysen wurden mit der im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz vorgenommen. Die zur Verbrennung gebrachten Producte rührten von verschiedenen Darstellungen her.

I. 0·2320*g* Substanz gaben 0·3503*g* CO_2 und 0·0883*g* H_2O.
II. 0·3004*g* Substanz gaben 0·4475*g* CO_2 und 0·1209*g* H_2O.
III. 0·1823*g* Substanz gaben 13·1 *cm*³ N bei 20° und 746*mm*.
IV. 0·2387 *g* Substanz gaben 0·1915 *g* Ag Cl.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	40·96	40·62	—	—	40·56
H	4·21	4·47	—	—	4·50
N	—	—	8·23	—	7·89
Cl	—	—	—	19·86	20·00

Die Abspaltung des Trioxyamidobenzolchlorhydrats aus den Acetylproducten verläuft in quantitativer Weise. Weniger günstig gelingt die Rückbildung der Acetylproducte aus der reinen Verbindung durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, da hiebei auch wieder nicht krystallisirende Zersetzungsproducte entstehen.

Einen weiteren Theil des salzsauren Trioxyamidobenzols kann man noch aus dem mit »*B*« bezeichneten Antheile gewinnen. *B* stellt eine braune dicke Masse dar, die trotz längeren Stehens nichts Krystallinisches abscheidet. Sie besteht der Hauptsache nach aus den vorhin beschriebenen Acetylproducten, die wahrscheinlich wegen des Vorhandenseins von Acetamid und schmierigen Zersetzungsproducten nicht isolirt werden konnten. Erhitzt man aber diese Masse mit Salzsäure im Rohre in der früher besprochenen Weise, so kann nach dem Erhitzen aus der Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas eine reichliche Menge von salzsaurem Trioxyamidobenzol gewonnen werden. Nur ist dieses Product nicht so hell in der Farbe, kann aber durch neuerliche Verwandlung in die Acetylproducte und Wiederzersetzung derselben gereinigt werden.

Die Constitution des Trioxyamidobenzols, respective den Ort, welcher von der Amidogruppe besetzt ist, konnte ich nicht bestimmen, da die Substanz ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit halber ein Diazoproduct, welches in das zugehörige Trioxybenzol hätte verwandelt werden können, nicht liefert.

Jedoch gelingt es leicht, die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen und auf diese Art zum

1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol

zu gelangen.

Der Austritt der Amidogruppe durch hydrolytische Spaltung erfolgt aber erst bei höherer Temperatur. Deshalb wurden je 10 *g* des von freier Salzsäure sorgfältig befreiten Trioxyamidobenzolchlorhydrates in 150 cm^3 luftfreien Wassers gelöst und im Autoclaven, aus welchem die Luft durch Wasserstoff verdrängt war, auf 150—160° C. während acht Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit war die Lösung, die sich in einem Silberkolben befunden hat, von tief dunkelbrauner Farbe und war von abgeschiedenen humösen, flockigen Zersetzungsproducten getrübt; nach dem Abfiltriren derselben habe ich der Lösung durch Schütteln mit grossen Quantitäten Äther das Tetraoxybenzol entzogen. Der Äther färbt sich braungelb und nimmt auch noch andere Zersetzungsproducte auf. Die ätherischen Auszüge wurden zunächst mit Chlorcalcium getrocknet und dann im Kohlensäurestrom abdestillirt. Nun hinterblieb ein dünner, dunkel gefärbter Syrup, welcher selbst nach längerem Stehen im Vacuum nichts Krystallinisches ausschied. Offenbar hindern die secundär gebildeten Zersetzungsproducte die Krystallisation. Behufs Reindarstellung des Tetraoxybenzols wurde der Rückstand in kaltem Wasser gelöst und mit Bleizucker partiell gefällt. Das Fällungsmittel wird so lange eingetragen, bis im Filtrat von der dunkelbraunen Ausscheidung durch Bleizucker eine hellgelbe Fällung entsteht. Nach der Entfernung des Niederschlages wird die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Schwefelblei befreit und die Lösung im Vacuum abdestillirt.

Bei hinreichender Concentration scheidet sich nach einiger Zeit eine reichliche Menge einer krystallinischen Substanz ab. Dieselbe wird, sobald eine Vermehrung nicht mehr eintritt, von den inzwischen wieder braun gewordenen Laugen durch Absaugen getrennt. Das Abgesaugte habe ich, um alle Mutterlaugen zu entfernen, zwischen Leinwand in einer Schraubenpresse trocken gepresst. Das dichte, ziemlich hell gefärbte Rohproduct habe ich in einer nicht unbedeutenden Menge

erhalten. Durch die weitere Reinigung aber geht ein beträchtlicher Theil in Verlust.

Am zweckmässigsten krystallisirt man die fein zerriebene Masse aus Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt wurde, um und lässt die Lösung allmälig im Vacuum abdunsten.

Bei hinreichender Concentration scheiden sich haarförmige, schwach glänzende Nadeln ab, die zu Krusten vereint oder auch zu eisblumenartigen Gebilden zusammengetreten sind. Die Substanz ist in feuchtem Zustande sehr luftempfindlich und deshalb muss dieselbe nach dem Umkrystallisiren möglichst rasch durch Aufbringen auf Thonplatten von der Mutterlauge befreit werden.

Die so erhaltene Substanz ist fast farblos, leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther löslich. Benzol, Ligroin und Chloroform nehmen die Verbindung nicht auf. Die wässerige Lösung gibt mit Bleizucker einen hellgelben Niederschlag, der beim Stehen an der Luft bald dunkel wird. Durch Eisenchlorid wird sie vorübergehend zwiebelroth gefärbt. Dabei wird das Chlorid reducirt. Das Tetraoxybenzol gibt eine charakteristische Reaction mit Ätzkali. Wird ein Stäubchen desselben in mässig concentrirte Kalilauge eingebracht, so färbt sich dieselbe schmutziggrün; beim Verdünnen mit Wasser geht diese Farbe in ein prachtvolles Blauviolett über.

Der Schmelzpunkt der im Wasserstoffstrom oder im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz liegt bei 165° C. (uncorr.).

Die Analysen lieferten Zahlen, welche zur Formel

$$C_6H_2(OH)_4$$

führten.

I. 0·2022*g* Substanz gaben 0·3751*g* CO_2 und 0·0718*g* H_2O.
II. 0·2313*g* Substanz gaben 0·4295*g* CO_2 und 0·0811*g* H_2O

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C.....	50·59	50·64	50·71
H.....	3·94	3·90	4·22

Das Tetraoxybenzol ist, wie schon bemerkt, ausserordentlich zersetzlich; wässerige oder alkalische Lösungen verfärben sich bald und hinterlassen nach dem Abdunsten tief dunkel gefärbte, nicht krystallinische Rückstände.

Die Menge der Substanz, die ich erhielt, war leider zu gering, um Derivate desselben darzustellen. Ich kann nur angeben, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das getrocknete reine Tetraoxybenzol ein schwer lösliches Acetylproduct gebildet wird. Dabei wird aber auch ein Theil der Substanz verharzt und deshalb ist die Ausbeute eine geringe. Das Acetylproduct lässt sich nach beendeter Einwirkung und Entfernung des überschüssigen Anhydrids mit Hilfe von kaltem Essigäther, in welchem es kaum löslich ist, von den dunkel gefärbten Nebenproducten trennen.

Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Essigäther erhält man dasselbe in Form von weissen, feinen, mikroskopischen Kryställchen, welche den Schmelzpunkt von 238° C. besitzen. Für eine Analyse war die erhaltene Substanzmenge unzureichend.

Über die Constitution des in Rede stehenden Tetraoxybenzols kann wohl kein Zweifel herrschen, zumal die Stellung der einzelnen Gruppen in der Pikrinsäure durch Hepp[1] einwandfrei festgestellt wurde und es nicht anzunehmen ist, dass bei der Hydrolyse des aus der Pikrinsäure in glatter Weise entstehenden Triamidophenols eine Umlagerung desselben eintritt. Von den theoretisch möglichen drei Tetraoxybenzolen ist zur Zeit nur das 1, 2, 4, 5-Phentetrol bekannt, welches nach Nietzki und Schmidt[2] aus dem Dioxychinon durch Redution mit Zinnchlorür entsteht. Dasselbe schmilzt bei 215—220° C.

Die beiden anderen Phentetrole sind nur in Form ihrer Äther (Dimethylapionol und Iretol) bekannt.

Das Iretol, welches Laire und Tiemann[3] als Zersetzungsproduct des Irigenins erhalten und besprochen haben, ist als

---

[1] A. 215, S. 352.

[2] Ber. 21, S. 2377.

[3] Ber. 26, S. 2027.

der Monomethyläther des 1, 2, 3, 5-Phentetrols zu betrachten und müsste demnach dasselbe durch entsprechende Spaltung das von mir beschriebene 1, 2, 3, 5-Phentetrol liefern.

Versuche, welche ich angestellt habe, um von meiner Substanz zum Iretol zu gelangen, haben vorläufig zu keinem Resultate geführt.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, für seine liebenswürdige und unermüdliche Unterstützung in Wort und That an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Zur Kenntniss der Acetylproducte des Triamidophenols

von

Karl Oettinger.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Wie ich in der vorhergehenden Mittheilung erwähnte, habe ich das Verhalten des salzsauren Triamidophenols gegen Essigsäureanhydrid untersucht. Da ich hiebei zu Resultafen gelangt bin, welche von jenen, die E. Bamberger[1] erhalten hat, etwas abweichen, so erlaube ich mir in den folgenden Blättern über meine Erfahrungen kurz zu berichten.

Bamberger erhielt bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium auf das trockene salzsaure Triamidophenol ein Triacetylproduct. Ich erhielt hingegen als Hauptproduct ein Hexaacetyltriamidophenol, daneben geringe Mengen eines Tetra- und Triacetylderivates.

Die Darstellung und Reinigung dieser Verbindungen wurde in folgender Weise bewerkstelligt.

Das salzsaure Triamidophenol wurde vorerst im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Hierauf wurden je 50 *g* desselben mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrids auf 140—150° C. im Ölbade in einer Retorte erhitzt. Dabei tritt anfänglich eine lebhafte Entwicklung von Chloracetyl ein, welche

[1] Ber. 16, 2400.

sich allmälig mässigt und nach ungefähr acht Stunden ihr Ende erreicht hat. Nunmehr wird der Überschuss des Essigsäureanhydrids im Vacuum abdestillirt. Es hinterbleibt ein zähes dunkelbraun gefärbtes Product, welches nach dem Erkalten zu einer asphaltartigen, glänzenden Masse erstarrt. Dieselbe wird zerkleinert, mit einer geringen Menge Wasser übergossen und längere Zeit sich selbst überlassen.

Allmälig tritt die Abscheidung eines gelblichweissen körnigen Pulvers (*a*) ein, während ein Theil mit braungelber Farbe in Lösung geht. Die Ausscheidung (*a*) wurde durch Absaugen gewonnen. Die Lösung, sowie die Waschwässer lieferten nach dem Einengen im Vacuum beim Stehen eine krystallinische Ausscheidung (*b*). Die Mutterlaugen liefern noch kleine Quantitäten desselben und trocknen endlich zu einer schmierigen Masse ein, aus welcher keine charakteristischen Substanzen mehr isolirt werden konnten.

Untersuchung von *a*.

Die Reinigung von *a* wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol bewerstelligt. Derselbe löst die Verbindung sehr leicht auf und scheidet sie in kleinen, glänzenden Krystallen wieder ab, die prismatischen Habitus besitzen und welche zumeist zu lockeren Drusen vereint sind. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz liegt bei 184° C. (uncorr.). Dabei tritt keine Zersetzung ein.

Das Product ist auch in heissem Wasser und Eisessig leicht löslich, Benzol hingegen nimmt es nur in geringen Quantitäten beim Erhitzen auf. Die Verbindung ist ziemlich unempfindlich, was daraus hervorgeht, dass dieselbe weder in Lösung noch für sich an der Luft eine Veränderung erleidet. Auch verträgt sie höhere Temperatur.

Da die Procentgehalte der verschiedenen aus dem Triamidophenol zu gewärtigenden Verbindungen in ihrem C-, N- und H-Gehalt, wie die folgende Tabelle zeigt, ziemlich nahe aneinanderliegen, so mussten directe Acetylbestimmungen vorgenommen werden, um die Anzahl der eingetretenen Acetylreste sicher zu stellen.

	Procent C	Procent H	Procent N	Procent C_2H_3O
Monoacetylproduct.....	53·04	6·08	23·20	23·75
Diacetylproduct	53·81	5·83	18·83	38·56
Triacetylproduct.....	54·34	5·66	15·85	48·69
Tetraacetylproduct.....	54·72	5·54	13·68	56·02
Pentaacetylproduct.....	55·01	5·44	12·03	61·60
Hexaacetylproduct.....	55·24	5·37	10·74	65·99
Heptaacetylproduct	55·43	5·31	9·70	69·51

Zur Analyse habe ich die Substanz bei 100° zur Gewichtsconstanz getrocknet und erhielt dabei Werthe, welche mit Bestimmtheit darauf hinweisen, dass hier ein Hexaacetyltriamidophenol

$$C_6H_2(OC_2H_3O)(NHC_2H_3O)(N(C_2H_3O)_2)_2$$

vorliegt. Dieselben ergaben:

I. 0·2122 *g* Substanz gaben 0·4298 *g* CO_2 und 0·1055 *g* H_2O.
II. 0·1954 *g* Substanz gaben 19·4 cm^3 N bei 20·5° C. und 751·3 *mm*.
III. 0·2235 *g* Substanz gaben 0·4547 *g* CO_2 und 0·1025 *g* H_2O.
IV. 0·2413 *g* Substanz gaben 23 cm^3 N bei 16° und 757·5 *mm*.
V. 0·8082 *g* Substanz gaben 0·7316 *g* Essigsäure.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Gerechnet
C	55·24	—	55·48	—	—	55·24
H	5·52	—	5·10	—	—	5·37
N	—	11·19	—	11·07	—	10·74
C_2H_3O ..	—	—	—	—	64·87	65·99

Das Hexaacetyltriamidophenol gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaction. Beim längeren Schütteln mit verdünnter Kalilauge löst es sich allmälig auf. Säuert man diese Lösung mit Essigsäure an, so fällt, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit entsprechend concentrirt war, ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der jedoch wie der Schmelzpunkt (263°) zeigt,

nicht mehr die ursprüngliche Substanz ist. Offenbar hat hier eine Abspaltung von Essigsäure stattgefunden. Wird diese Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisirt, so erhöht sich der Schmelzpunkt derselben auf 279° (uncorr.) Demnach dürfte durch die Zersetzung der ursprünglichen Verbindung das von Bamberger beschriebene Triacetyltriamidophenol entstanden sein, welches nach seinen Angaben den Schmelzpunkt 263° besitzt. Dasselbe ist in Kalilauge sehr leicht löslich und daraus folgert Bamberger, dass die Hydroxylgruppe intact geblieben ist. Da das Hexaacetylproduct sich in Kalilauge nicht gleich, sondern erst nach einiger Zeit löst, so kann man wohl annehmen, dass in diesem Producte auch ein Eintritt von Acetyl in die Hydroxylgruppe stattgefunden hat.

Das vorhin erwähnte Zersetzungsproduct vom Schmelzpunkt 279° ist auch der Hauptbestandtheil der Krystallfraction, die ich mit (*b*) bezeichnet habe.

Untersuchung von *b*.

Dieses ist ein Gemisch von Tetraacetyl- und von Triacetyltriamidophenol. Die Trennung der beiden Körper kann durch systematische, fractionirte Krystallisation aus Wasser vorgenommen werden. Die sich erst ausscheidenden Producte enthalten vorweg das Triacetyltriamidophenol, während in den Laugen das Tetraacetylproduct zurückbleibt und nach dem Abdestilliren aus denselben erhalten wird.

Triacetyltriamidophenol
$C_6H_2OH(NHC_2H_3O)_3$.

Bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser (eventuell Entfärben mit Thierkohle) ein Aggregat von farblosen kleinen Krystallen, die unter dem Mikroskop betrachtet als scharf ausgebildete Tafeln erscheinen, welche dem monoklinen System angehören dürften.

Die vollkommen reine, trockene Substanz zeigt den Schmelzpunkt von 279° (uncorr.); bei ungefähr 260° tritt Braunfärbung ein. Minder sorgfältig gereinigte oder nicht vollständig trockene Partien zeigen einen tieferen, um 260° liegenden Schmelzpunkt.

Wasser und Alkohol nehmen die Substanz in der Hitze auf. Die anderen Lösungsmittel, wie Äther, Benzol, Chloroform lösen sie selbst beim Kochen nur in sehr geringen Mengen.

Die Analysen ergaben Werthe, die, wie aus der obenstehenden Tabelle ersichtlich, mit den für das Triacetylproduct gerechneten völlig übereinstimmen.

I. 0·3106 *g* Substanz gaben 0·6168 *g* CO_2 und 0·1572 *g* H_2O.
II. 0·2440 *g* Substanz gaben 0·4878 *g* CO_2 und 0·1311 *g* H_2O.
III. 0·2411 *g* Substanz gaben 33·2 *cm*³ N bei 17° und 753·5 *mm*.
IV. 0·2884 *g* Substanz gaben 41·1 *cm*³ N bei 23° und 747 *mm*.
V. 0·5132 *g* Substanz gaben 0·3366 *g* Essigsäure.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Gerechnet
C	54·16	54·52	—	—	—	54·34
H	5·62	5·97	—	—	—	5·66
N	—	—	15·83	15·77	—	15·85
C_2H_3O	—	—	—	—	47·01	48·69

Das Triacetylproduct ist in Kalilauge leicht löslich, fällt mit Essigsäure wieder unverändert aus und dürfte daher und auch mit Rücksicht auf seine sonstigen Löslichkeitsverhältnisse identisch sein mit der Verbindung, welche Bamberger beschrieben hat, zumal dasselbe in wässeriger Lösung und auch durch Erhitzen mit verdünnten Säuren allmälig zersetzt wird und Triamidophenol rückbildet. Auch entsteht in der wässerigen Lösung durch Zugabe von Eisenchlorid nach einiger Zeit die Ausscheidung von glänzenden goldgelben Kryställchen, die den Schmelzpunkt von 264° (uncorr.) zeigen. Dieses Verhalten ist für das Bamberger'sche Triacetylproduct charakteristisch.

Tetraacetyltriamidophenol

$C_6H_2(OC_2H_3O)(NHC_2H_3O)_3$.

Bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von etwas Thierhohle ein sandiges weisses Pulver, welches aus farblosen, ziemlich glänzenden, prismenförmigen Kryställchen besteht. Die Verbindung ist in Alkohol und auch in Wasser wesentlich leichter löslich als das vorhin

besprochene Triacetylproduct. Gegen die übrigen Lösungsmittel zeigt es ein ähnliches Verhalten.

Das Tetraacetyltriamidophenol schmilzt nach vorhergehender Braunfärbung unter Zersetzung bei 255° (uncorr.).

Die Analysen und die Acetylbestimmung führte zu Werthen, welche mit den theoretischen, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, vollkommen übereinstimmen.

I. 0·2911 *g* Substanz gaben 0·5841 *g* CO_2 und 0·1489 *g* H_2O.
II. 0·2389 *g* Substanz gaben 29 cm^3 N bei 18° und 765·5 *mm*.
III. 0·2122 *g* Substanz gaben 25·5 cm^3 N bei 14° und 756 *mm*.
IV. 1·0517 *g* Substanz gaben 0·82287 *g* Essigsäure.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Gerechnet
C	54·72	—	—	—	54·72
H	5·68	—	—	—	5·54
N	—	14·08	14·02	—	13·68
C_2H_3O	—	—	—	56·07	56·02

Auch das Tetraacetylproduct löst sich in verdünnter Kalilauge auf; mit Essigsäure angesäuert fällt eine krystallinische Masse, die sich jedoch als Triacetyltriamidophenol (279°) erwies. Demnach findet auch hier wie beim früher besprochenen Hexaacetylderivat Abspaltung von Essigsäure statt.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das salzsaure Triamidophenol wird offenbar nur das Hexaacetyltriamidophenol gebildet, welches durch die Wasserwirkung partielle Zersetzung erfährt und so Tri-, Tetra- und möglicherweise auch andere Acetylproducte liefert. Dass eine derartige Zersetzung wirklich vor sich geht, beweist der Umstand, dass ich aus den Mutterlaugen von *a*, die doch gewiss nicht frei von Hexaacetylproduct waren, nach dem Abdampfen niemals diese Verbindung mehr erhalten konnte.

VIII. SITZUNG VOM 14. MÄRZ 1895.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1894), Abtheilung I des 103. Bandes der Sitzungsberichte vor, womit nun der Druck dieses Bandes in allen Abtheilungen vollendet ist.

Das w. M. Herr Oberbergrath E. Mojsisovics Edler v. Mojsvár legt eine Abhandlung von Dr. Carl Diener vor, unter dem Titel: »Mittheilungen über triadische Cephalopodenfaunen von der Ussuri-Bucht und der Insel Russkj in der ostsibirischen Küstenprovinz«.

Das w. M. Herr Prof. A. Weichselbaum überreicht eine Abhandlung aus dem pathologisch-anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien von Dr. K. Buday, betitelt: »Beiträge zur Lehre von der Osteogenesis imperfecta«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. J. v. Hepperger in Graz unter dem Titel: »Über die Helligkeit des verfinsterten Mondes und die scheinbare Vergrösserung des Erdschattens«.

Herr Dr. F. Czapek überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Wiener Universität ausgeführte Arbeit: »Über Zusammenwirken von Heliotropismus und Geotropismus«.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident E. Suess, zeigt und bespricht zwei von dem ausw. c. M. Herrn M. Loewy, Director der Pariser Sternwarte, und Herrn Puiseux mit dem grossen Equatorial coudé dieser Sternwarte angefertigte Bilder von Theilen des Mondes.

IX. SITZUNG VOM 21. MÄRZ 1895.

Der Secretär legt das erschienene Heft II (Februar 1895) des 16. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Dr. Alexander Bauer überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: »Über das Wesen des Färbeprocesses« von Prof. Dr. G. v. Georgievics und Dr. E. Löwy.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über die Ellipse vom kleinsten Umfange durch drei gegebene Punkte« (II. Mittheilung), von Prof. Dr. Victor v. Dantscher an der k. k. Universität in Graz.
2. »Zur Theorie der Bewegung eines starren Systems«, von Prof. Eduard Weyr an der k. k. böhmischen technischen Hochschule in Prag.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Über die Transformation des Zwanges in allgemeine Coordinaten«, von Prof. Dr. A. Wassmuth in Graz.
2. »Strömung der Elektricität in Rotationsflächen«, von Leonhard Fleischmann, cand. math. in Archshofen (Württemberg).

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. IV. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

X. SITZUNG VOM 4. APRIL 1895.

Die Nomenclatur-Commission der Anatomischen Gesellschaft in Würzburg übermittelt ein Exemplar der von ihr vereinbarten »Nomina anatomica« und spricht den Dank aus für die diesem Unternehmen von Seite der kaiserl. Akademie zu Theil gewordene Unterstützung.

Das w. M. Herr Hofrath L. Schmarda übersendet eine Abhandlung von Dr. Alfred Nalepa, k. k. Gymnasialprofessor in Wien, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss der Gattung *Phytoptus* Duj. und *Monaulax* Nal.«

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. J. Herzig, betitelt: »Studien über Quercetin und seine Derivate« (XI. Abhandlung).

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien von Dr. Egon R. v. Schweidler: »Über die innere Reibung und elektrische Leitungsfähigkeit von Quecksilber und einigen Amalgamen«.

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup übersendet folgende zwei im chemischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen:

1. »Einige Derivate der Galaktonsäure«, von Emil Kohn.
2. »Über Hydrirungsversuche mit Cinchonin«, von Dr. Fr. Konek v. Norwall.

Prof. Dr. R. v. Wettstein übersendet eine im botanischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Untersuchung des Herrn Dr. Jos. Rompel, betitelt: »Krystalle von Calciumoxalat in der Fruchtwand der Umbelliferen und ihre Verwerthung für die Systematik«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien von B. Welbel und S. Zeisel: »Über die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin und eine auf diese gegründete Methode der quantitativen Bestimmung des Furfurols in Pentosen und Pentosanen« (I. Mittheilung).

Das w. M. Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Verhältnisse der Luftfeuchtigkeit auf dem Sonnblickgipfel«.

Ferner legt Hofrath Hann eine Abhandlung von Dr. Fritz v. Kerner in Wien vor, betitelt: »Eine paläoklimatische Studie«.

Herr Dr. Carl Diener, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Ergebnisse einer geologischen Expedition in den Central-Himalaya von Johár, Hundés und Painkhánda«.

Über Hydrirungsversuche mit Cinchonin

von

Dr. **Fr. Konek** Edler von **Norwall.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Zweck der weiter unten in aller Kürze beschriebenen Versuche war die Einführung von vier, sechs oder mehr Wasserstoffatomen in das Cinchoninmoleküle; um durch Oxydation der auf diese Weise entstandenen secundär-tertiären — beziehungsweise zweimal secundären — und benzoylirten Hydrobasen weitere Anhaltspunkte über die Constitution dieses Alkaloides zu gewinnen, wie dies z. B. beim Benzoyl-Tetrahydrochinolin- und Isochinolin bereits durchgeführt wurde.[1] Es sei gleich hier erwähnt, dass dieses Ziel nicht erreicht wurde; und abstrahirt man von der gewiss auch destruirend in das Moleküle eingreifenden Wirkung der Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur und Druck, so erscheint nun die Behauptung richtig, dass das Cinchonin unter gewöhnlichen hydrirenden Umständen nicht mehr wie zwei Atome Wasserstoff aufzunehmen befähigt ist.

Der Wasserstoff wurde dem Cinchonin nach drei verschiedenen Methoden zugeführt: I. mittelst metallischen Natriums und siedenden absoluten Alkohol; II. mit Hilfe dreipercentigen Natriumamalgams in essigsaurer Lösung und III. durch Zinn und concentrirte Salzsäure.

Im Laufe dieser Untersuchungen haben sich einige Beobachtungen ergeben, die mir dieselben doch mittheilungswerth erscheinen liessen.

---

[1] Bamberger, Ber., XXVI, 1205.

I. Hydrirung von Cinchonin mit metallischem Natrium und absolutem Äthylalkohol.

Je 10 *g* trockenes Cinchonin werden in 330 *g* höchst absolutem Alkohol in der Siedehitze gelöst und langsam mit 35 *g* Natrium in kleinen Stückchen versetzt; das erste Metallkörnchen verursachte eine deutliche Gelbfärbung; wird der Verbrauch (nach Eintragung von etwa 20 *g*) träger, so fügt man nochmals 50—70 *g* absoluten Alkohol hinzu und führt die Operation in beiläufig drei Stunden zu Ende. Der Alkohol wird mit Wasserdampf vollständig abdestillirt; das Destillat ist frei von Ammoniak oder flüchtigen Basen; schliesslich schwimmt im Kolben auf der Natronlauge eine zähe, halbfeste, weisse bis gelbe Masse.

Man verdünnt mit viel Wasser und schüttelt mit Äther gut durch; der weitaus grösste Theil löst sich; etwas bleibt ungelöst. Dies wird mit den weissen Flocken vereinigt, die sich noch aus dem Äther ausscheiden; diese unlöslichen Producte, deren Menge aus 20 *g* Cinchonin in der Regel 3 *g* war, sind weiter nichts wie unverändertes Cinchonin. (Dasselbe wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol an dem F. p. 255°, sowie an dem charakteristisch krystallisirenden Sulfate erkannt.)

Die filtrirten Ätherextracte werden vereint mit Wasser gewaschen, Chlorcalcium getrocknet, und abdestillirt; es bleibt ein schweres, äusserst strengflüssiges, dunkelgelbes Öl im Gewichte von 18 *g* aus 20 *g* Cinchonin. Diese öligen Hydrobasen verharren in diesem Aggregatszustande; allenfalls trocknen sie in Vacuo über Schwefelsäure zu einer firnissähnlichen Masse ein; ihr Sulfat krystallisirt ebenfalls nicht. In alkoholischer Lösung zeigen sie stark basische Reaction.

Platinchlorid erzeugt in ihrer verdünnt salzsauren Solution einen anfänglich fahl braungelben, flockig krystallinen Niederschlag, der sich jedoch dem Lichte ausgesetzt sehr rasch pfirsichblütenroth färbt; beim Versuche dieses Salz umzukrystallisiren, trat vollkommene Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Platin ein; es wurde daher aus ganz reinen und filtrirten Lösungen in zwei Fractionen ausgefällt, sorgfältig

ausgewaschen, in Vacuo und bei 100° getrocknet und analysirt.

Analysen:

I. Fraction. 0·2592 *g* 105° trockenes Salz gaben 0·1133 *g* H_2O, 0·3708 *g* CO_2 und 0·0675 *g* Pt.

II. Fraction. 0·2456 *g* 105° trockenes Salz gaben 0·0970 *g* H_2O, 0·3206 *g* CO_2 und 0·066 *g* Pt.

0·2709 *g* 105° trockenes Salz hinterliessen 0·0718 *g* Pt.

I. Fraction.	II. Fraction.
C.....39·01%	C.....35·60%
H ..... 4·85%	H ..... 4·38%
Pt.....26·04%	Pt.....27·23; 26·50%

Theorie für:

Cinchoninplatin $C_{19}H_{22}N_2O.H_2PtCl_6$	Hexahydrocinchoninplatin $C_{19}H_{28}N_2O.H_2PtCl_6$	Octohydrocinchoninplatin $C_{19}H_{30}N_2O.H_2PtCl_6$
C.....32·38%	C.....32·11%	C.....32·02%
H ..... 3·40%	H ..... 4·22%	H ..... 4·49%
Pt.....27·69%	Pt.....27·46%	Pt.....27·33%

Der viel zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt deutet darauf hin, dass fragliches Salz ein Gemenge zweier (oder mehr) Verbindungen, wahrscheinlich $X—H_2PtCl_6$ mit $X_2—H_2PtCl_6$ ist, wo X = Cinchonin oder Hydrocinchonin.

Ich versuchte daher, die Hydrobasen als solche in analysirbare Form zu bringen; dies gelang auf folgende Weise. Die firnissähnliche Masse wird durch andauerndes Schütteln mit der erforderlichen Menge normaler Salzsäure in Lösung gebracht, diese durch Äther geklärt, der Äther im Luftstrome verjagt und die nun klare goldgelbe Solution in vier Fractionen mit der berechneten Menge Ammoniak gefällt. Es entsteht ein amorpher flockiger Niederschlag, der sich alsbald zu grösseren Klumpen zusammenballt und eine gelbliche Farbe annimmt. Man saugt die einzelnen Fractionen so rasch wie möglich ab, deckt mit verdünntem Ammoniak und Wasser, um das Chlorammon so gut und rasch als möglich zu entfernen, und trocknet im Vacuo über Schwefelsäure.

Bereits nach einigen Stunden sind diese Verbindungen zu amorphen, spröden, schwach gelben Massen eingetrocknet, die sich jedoch gewöhnlich noch recht stark chlorhältig erweisen.

Man verreibt die fein gepulverten Hydrobasen (sehr stark elektrisch beim Reiben) innig mit Wasser, saugt wieder ab und wäscht mit Wasser gut aus und trocknet wie oben; jetzt sind die Körper bereits halogenfrei.

In diesem Zustande sind es schwach gelb gefärbte, amorphe Pulver, die, im Capillarröhrchen erhitzt, bereits bei 40—50° erweichen, um bei circa 60—80° zu klaren gelben Ölen zu schmelzen. Die Fractionen I und II geben in salzsaurer Lösung, mit Natriumnitrit behandelt, eine intensiv gelbe, ölige Nitrotanninfällung, welche ziemlich leicht in Äther geht; die Fractionen III und IV zeigen diese Reaction auf secundäre Basen in viel schwächerem Grade. Bringt man Fractionen I oder II in wenig Holzgeist mit Jodmethyl zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit intensiv roth und zeigt deutlich saure Reaction, während sie anfänglich stark basisch reagirte.

Analysen:

I. Fraction. 0·1622 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·1321 *g* H_2O +0·4617 *g* CO_2.

II. Fraction. 0·2275 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·1771 *g* H_2O +0·6467 *g* CO_2.

0·2051 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 17·9 cm^3 feuchten N bei $t = 27°$ und $b = 729$ *mm*.

III. und IV. Fraction (wurden ihrer geringen Menge wegen vereint). 0·3409 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·2700 *g* H_2O+0·9747 *g* CO_2.

I.	II.	III. und IV.
C.....77·63%	C.....77·52%	C.....77·97%
H ..... 9·04%	H ... .. 8·65%	H 8 80%
N..... —	N..... 9·22%	N..... —

Theorie für:

Cinchonin	Dihydrocinchonin	Tetrahydrocinchonin	Hexahydrocinchonin
C.....77·55%	C.....77·02%	C.....76·51%	C.....76·00%
H .... 7·48%	H .... 8·11%	H .... 8·72%	H..... 9·33%
N .... 9·52%	N .... 9·46%	N .... 9·39%	N .... —

Räthselhaft erscheint nach diesen analytischen Befunden der hohe Kohlenstoffgehalt dieser Hydrobasen; vielleicht ist durch diese energische Reductionsmethode auch theilweise das Hydroxyl des Cinchonins durch Wasserstoff ersetzt worden:

eine Verunreinigung mit $C_{19}H_{28}N_2$ (oder wasserstoffreicher) zum Beispiel würde dieses Ergebniss erklären.

II. Hydrirung von Cinchonin mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung.

20 *g* reines Cinchonin (aus öfters umkrystallisirtem Bisulfat abgeschieden), in 50 *g* Eisessig und 500 *g* Wasser gelöst, werden mit 500 *g* 30%igem Amalgam langsam versetzt; das erste Stückchen verursacht deutliche Gelbfärbung; obwohl die Operation auf das langsamste geleitet wurde und gewöhnlich vier Stunden währte, entweicht doch viel unverbrauchter Wasserstoff. Zum Schlusse färbt sich die Lösung ganz dunkel braunroth; man hebt alsdann vom Quecksilber ab, überschichtet mit dem gleichen Volumen Äther und macht die Basen durch starkes Ammoniak frei. Weisse zähe Fällung, die fast vollkommen in Äther geht; dieser wird filtrirt, getrocknet, abdestillirt; es bleibt ein gelbes Öl, durchsetzt von wenig Krystallen zurück. Man nimmt mit trockenem kalten Äther auf, es erfolgt eine flockige Ausscheidung; auf dem Filter gesammelt beträgt deren Menge 1 *g*: *A*.

Der Äther, wieder abdestillirt, hinterlässt ein Öl, in dem sich jedoch nichts Festes mehr ausschied; man übergiesst nochmals mit kaltem trockenen Äther, filtrirt von Flocken ab und verfährt wie oben, bis man schliesslich 18 *g* eines lichtgelben schweren Öles — als Hauptproduct der Hydrirung — gewinnt, welches sich in absolutem Äther klar auflöst: *B*.

A wurde mit ziemlich viel kochendem Benzol behandelt; die Hälfte ungefähr ging in Lösung; das Filtrat schied beim Erkalten weisse feine Nadeln ab vom F. p. 232—233°; krystallisirt man diese nochmals aus siedendem Benzol, so steigt der Schmelzpunkt auf 245° (bereits zu wenig zur Analyse). Der schwerer lösliche Antheil von *A* löst sich in viel kochendem absoluten Alkohol, der beim Erkalten schöne Krystalle vom F. p. 253—254° absetzt und nichts weiter als unverändertes Cinchonin ist.

B (fast ausschliessliches Product der Hydrirung). Tartrat und Sulfat krystallisiren nicht; ihre Salzlösungen im Allgemeinen trocknen in Vacuo zu spröden amorphen Massen ein. Es wurde

daher dieses Öl mit Wasser übergossen und durch langes Schütteln mit der erforderlichen Menge normaler Salzsäure in das Hydrochlorat verwandelt; seine wässerige Lösung ist dunkel rothgelb gefärbt, beim Schütteln mit Luft wird sie ganz lichtgelb, beim Stehen kehrt die dunkle Farbe wieder. Diese Solution fällt man in zwei Fractionen mit Ammoniak; es scheiden sich feste gelbliche Massen ab, welche man rasch absaugt, bis zum Verschwinden der Chlorreaction auswäscht und in Vacuo über Schwefelsäure trocknet.

Analysen:

I. Fraction. 0·2968 *g* vacuumconstanter Substanz gaben 0·2221 *g* H_2O; CO_2 ging verloren.

0·2550 *g* vacuumconstanter Substanz gaben 0·1920 *g* H_2O und 0·7174 *g* CO_2.

II. Fraction. 0·1877 *g* vacuumconstanter Substanz gaben 0·1448 *g* H_2O und 0·5221 *g* CO_2.

I. Fraction.		II. Fraction.
C..... —	76·72%	C.....75·86%
H ..... 8·31	8·36%	H ..... 8·39%

Theorie für:

Dihydrocinchonin $C_{20}H_{24}N_2O$	Tetrahydrocinchonin $C_{19}H_{26}N_2O$
C.....77·02%	C.....76·51%
H ..... 8·11%	H ..... 8·72%

Dem analytischen Ergebnisse nach liegt in Fraction I ein ziemlich reines »Dihydrocinchonin« vor.

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchonin in essigsaurer Lösung hat bereits Zorn[1] einem eingehenden Studium unterworfen. Aus seinen Versuchen ergibt sich, dass, je nachdem das Amalgam kürzere oder längere Zeit hindurch einwirkt, das Reactionsproduct überwiegend ätherunlöslich, beziehungsweise ätherlöslich ist. Der ätherunlösliche Körper enthält das sogenannte »krystallisirte Hydrocinchonin« (Cinchonin+2 H), welches auch ein krystallisirtes Sulfat lieferte, während im ätherlöslichen Antheile sich eine Verbindung von amorphem Charakter, das »unkrystallisirbare Hydrocinchonin« vorliegt, welchem genannter Forscher die Zusammensetzung

[1] J. pr. Ch. VIII. 293 und ff., vergl. hiezu Skraup, B. XI, 312 und Schützenberger, Ann. CVIII, 348.

Cinchonin + 4 H beilegt! Skraup[1] fand später bei Wiederholung dieser Versuche, dass dem amorphen »Hydrocinchonin« die Zusammensetzung $C_{19}H_{24}N_2O$, dem »krystallisirten Hydrocinchonin« aber die Formel eines »Dihydrodicinchonins«, also $[C_{19}H_{23}N_2O]_2$ zukommt. Ich habe das »krystallisirte Hydrocinchonin« niemals in nennenswerther Quantität zu isoliren versucht; dieses abweichende Resultat wird wohl durch die verschiedenen Reactionsbedingungen zu begründen sein, und scheint also demnach das von mir erhaltene und weiter oben beschriebene amorphe Dihydrocinchonin der Zorn'schen ätherlöslichen Verbindungen zu entsprechen.

Eigenthümlich ist das Verhalten des hydrirten Cinchonins gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure. 2 *g* wurden im Fractionirkölbchen mit 15 *g* Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1·7 (durch P. entfärbt) sechs Stunden hindurch im Dampfbade erhitzt; es erfolgte sehr bald klare Lösung; alsdann wird der Jodwasserstoff in Vacuo abdestillirt; der feste und nicht harzige Rückstand mit absolutem Alkohol, dem ein paar Tropfen schwefeliger Säure zugefügt, in der Kälte anhaltend geschüttelt (Erwärmen ist wegen eventueller Jodwasserstoffabspaltung zu vermeiden); es bilden sich rothgelbe Flocken, welche man rasch absaugt, mit absolutem Alkohol auswäscht und auf Thon und dann in Vacuo bis zur Gewichtsconstanz trocknet.

Analyse:

0·3752 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·3145 *g* Ag J.

	Gefunden	Theorie für zweimal jodwasserstoffsaures Dihydrocinchonin $C_{19}H_{24}N_2O[HJ]_2$
J.....	45·30%	46 01%

Durch diese Behandlung mit Jodwasserstoff ist aus Dihydrocinchonin bloss das zweimal saure Salz entstanden; Cinchonin gibt unter analogen Bedingungen die Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O[HJ]_3$, indem ein Moleküle HJ im Kerne fixirt wird und durch Soda zum Beispiel nicht wieder abgespalten werden kann. Verreibt man das Dihydrocinchonindijodhydrat mit Soda unter Zusatz von Alkohol, so geht die Substanz in Lösung;

[1] L. c.

Wasser fällt aus dieser gelbliche Flocken, welche sich halogenfrei erwiesen! Das Dihydrocinchonin ist somit zur Verbindung von Jodwasserstoff — abweichend vom Cinchonin — nicht befähigt; hieraus ergibt sich die Conclusion, dass diejenige doppelte Bindung, welche im Cinchonin durch Anlagerung der Halogenwasserstoffsäuren verhältnissmässig so leicht gelöst werden kann, in dem oben beschriebenen Dihydrocinchonin nicht mehr vorhanden ist.

III. Hydrirung von Cinchonin mit Zinn und concentrirter Salzsäure.

20 *g* Cinchonin (aus reinstem Bisulfat), gelöst in 60 *g* concentrirter Salzsäure, werden auf dem kochenden Wasserbade langsam mit 60 *g* Zinn versetzt; man fügt in dem Maasse concentrirte Salzsäure nach, als die Reaction träge wird und sich ein zähes weisses Öl abscheidet. Anfänglich färbt sich die Lösung intensiv gelb, gegen Schluss der Operation jedoch, welche 5—6 Stunden in Anspruch nimmt, wird sie wieder vollkommen farblos. Nachdem alles Metall gelöst, giesst man die heisse Flüssigkeit in 3 *l* heissen Wassers und fällt das Zinn auf dem kochenden Wasserbade durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelzinn, welches Anfangs ganz farblos, jedoch beim Stehen an der Luft gelblich wird, concentrirt man auf 1 *l* und fällt die Base durch viel überschüssiges Ammoniak aus; feste, körnige, fast weisse Masse, die sich gut absaugen und auswaschen lässt; ihre Menge beträgt ungefähr die Hälfte am Gewichte des Ausgangsmaterials. Aus viel kochendem absoluten Alkohol erhält man mit Hilfe von Thierkohle flimmernde, centrisch gruppirte Nädelchen vom F. p. 225°; nochmals aus $^2/_3$ absolutem Alkohol + $^1/_3$ Benzol krystallisirt, erreicht der Schmelzpunkt 228°, um da constant zu bleiben! Die Lösungen dieses Körpers reagiren stark basisch; er ist unlöslich in Wasser, kaum in Methylalkohol, Chloroform, Essigäther, schwer löslich in Alkohol und Benzol, am besten noch in deren Gemenge.

Analysen:

0·1873 *g* 105° trockener Substanz gaben 0·1278 *g* H_2O und 0·5062 *g* CO_2.

0·1154 *g* 105° trockener Substanz gaben 9·9 cm^3 feuchten N bei $t = 27°$ $b = 728$ *mm*.

)en 0·0483 *g* AgCl (CaO).
ben 0·0382 *g* AgCl (Carius).

	Theorie für $C_{19}H_{22}N_2O.C_{19}H_{23}N_2OCl$
—	
%	73·01%
%	7·20%
%	8·96%
09 %	5·68%

molecular Gemenge von Cinchonin vor, welches durch Umkrystallisiren solche gelang verhältnissmässig leicht die sauren Chlorhydrate, welche sehr Man verreibt den Körper von 228° F. p. ure; es erfolgt Lösung, doch sehr bald sses Krystallpulver ab, welches aus ser in harten, glänzenden, prismatischen wasserfrei sind.

lz gaben 0·2354 ° AgCl (CaO).
alz gaben 0·1250 *g* H_2O und 0·4147 *g* CO_2.

Gefunden	Theorie für $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_3$
26·51%	26·39%
56·72%	56·50%
6·96%	6·19%

ses Chlorhydrat in Wasser, so fällt Soda die se weisse Flocken aus, welche aus Alkohol n Gestalt flimmernder feiner Nädelchen kry- ren F. p. bei 214° bestimmt wurde. Königs,[1] r diese Verbindung zuerst durch lange Ein- concentrirter Salzsäure auf Cinchonin bei Temperatur erhielt und »Hydrochlorcinchonin« für selbe den F. p. 212—213° an.

19.

Analyse (Chlor wurde qualitativ nachgewiesen):
0·1930 *g* 110° trockener Substanz gaben 0·1093 *g* H_2O und 0·4893 *g* CO_2.
0·1358 *g* 110° trockener Substanz gaben 0·0855 *g* H_2O und 0·3438 *g* CO_2.

	Gefunden		Theorie für $C_{19}H_{23}N_2OCl$
C	69·14	69·04%	68·98%
H	6·32	6·99%	6·95%

In höchstem Grade auffällig ist, dass bei einer Reaction, wo man doch eigentlich die Addition von Wasserstoff erwarten möchte, nicht dieser, wohl aber die Elemente des Chlorwasserstoffs fixirt werden und als Hauptproduct der Reaction Königs' Hydrochlorcinchonin entsteht. In den Mutterlaugen dieser Verbindung gelang es weder durch Ausschütteln mit Äther (alkalisch), noch durch Eindampfen der wieder angesäuerten Flüssigkeit und öfteres Behandeln des salmiakhältigen Rückstandes mit Alkohol irgend ein fassbares Reactionsproduct zu isoliren. Der Alkohol hinterliess schliesslich ein zähes schwarzes Öl, dessen Gewicht ungefähr der Hälfte des angewandten Cinchonins gleichkam; hieraus unverändertes oder hydrirtes Ausgangsproduct zu isoliren, ist mir in Folge seiner unerquicklichen Eigenschaften nicht gelungen. Der Umstand, dass ich diese Verbindung auch in der Wärme erhalten habe, legte den Gedanken nahe, die in der Literatur angeführten Einwirkungsproducte von concentrirter Salzsäure auf Cinchonin bei erhöhter Temperatur mit Königs' Körper (der bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur arbeitete) zu vergleichen.

Hieher gehört das »Chlorcinchonid« von Zorn,[1] welches Hesse[2] später »Hydrochlorapocinchonin« nannte und dessen F. p. zu 197° fand, so dass Königs[3] beide Verbindungen von seinem bei 212—213° schmelzenden »Hydrochlorcinchonin« als verschieden auffasst! Eine Wiederholung der Zorn'schen Versuche mit einigen kleinen Abänderungen bewies zur Genüge, dass alle drei Namen ein und denselben Körper, nämlich das

[1] J. pr. Chem., 8, 280.
[2] Ann., CCV, 348.
[3] B. XX, 2519.

»Hydrochlorcinchonin« von Königs vorstellen und die Bezeichnungen »Chlorcinchonid« und »Hydrochlorapocinchonin« aus der Literatur[1] zu streichen sind. Ich erhitzte in zwei Versuchen 5, beziehungsweise 10 *g* salzsaures Cinchonin in 50 *g* concentrirter Salzsäure, die bei 20—15° gesättigt wurde, in weiten Einschmelzröhren 6, beziehungsweise 9 Stunden hindurch auf 140—150°; im zweiten Falle ist die Ausbeute viel besser! Man dampft auf die Hälfte, fügt das gleiche Volum Wasser zum Röhreninhalt und erhält so eine reichliche Fällung des schwerlöslichen Salzes: Cinchonin $(HCl)_3$. Dieses krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, harten, prismatischen Krystallen, die sich um 264—265° herum unter Schwärzung zersetzen. Seine wässerige Lösung wurde mit Ammoniak gefällt und die Base aus kochendem Alkohol krystallisirt; die feinen glänzenden Nädelchen schmolzen bei 212 bis 213°; durch Umkrystallisiren änderte sich der Schmelzpunkt nicht weiter; ein vergleichshalber nach Königs dargestelltes Präparat schmolz, an demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, auf einmal und genau unter denselben Erscheinungen wie das bei hoher Temperatur dargestellte Hydrochlorcinchonin.

Analysen:

0·1200 *g* 100° trockener Substanz gaben 0·0557 *g* AgCl (CaO).

	Gefunden	Theorie für $C_{19}H_{23}N_2OCl$
Cl.....	11·17%	10·74%

Aus den Mutterlaugen des schwerlöslichen Salzes Cinchonin $(HCl)_3$ konnte durch Fällen mit Ammoniak ein chlorhältiger Körper isolirt werden, der aus Alkohol in undeutlichen warzigen Aggregaten krystallisirte, aber des öfteren bei 189 bis 190° schmolz; ich vermuthete in ihm wieder ein constant zusammengesetztes Gemenge von Hydrochlor mit Cinchonin (wie schon weiter oben beschrieben); und in der That gelang durch Überführung des Chlorhydrates dieser Verbindung in das Jodhydrat und Krystallisiren desselben aus Wasser ein

[1] Beilstein, 1890, III, 518.

schwerer und ein leichter lösliches Salz zu erhalten; aus ersterem abgeschiedene und umkrystallisirte Base schmolz bereits bei 200° und stieg durch öfteres Umlösen fortwährend; aus letzterem schied Ammoniak eine chlorhältige Verbindung ab, die bei 155—165° langsam zusammenschmolz und aus Alkohol nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die Verbindung vom Schmelzpunkt 190° kein Individuum, sondern allem Anscheine nach ein Gemenge von Cinchonin mit dessen Chlorwasserstoffadditionsproducte ist.

Über das Wesen des Färbeprocesses.

Vertheilung von Methylenblau zwischen Wasser und mercerisirter Cellulose

von

G. v. Georgievics und **E. Löwy.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staats-Gewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1895.)

Wie der Eine von uns kürzlich mitgetheilt hat,[1] kann man aus der Thatsache, dass beim Färben der Gespinstfasern aus verdünnten Lösungen relativ mehr Farbstoff als aus concentrirten aufgenommen wird — mit andern Worten, aus dem allmäligen Kleinerwerden des Theilungscoëfficienten mit steigender Concentration des Farbbades den Schluss ziehen, dass die Färbungen nach dem Gesetze »$\frac{\sqrt[x]{C\,\text{Flotte}}}{C\,\text{Faser}} = \text{constant}$« vor sich gehen.

Die Giltigkeit dieses Gesetzes ist aber nur in einem einzigen Fall (für die Färbungen von Indigodisulfosäure auf Seide) streng nachgewiesen worden; auch bleibt die Frage unentschieden, ob die genannte Gesetzmässigkeit von der chemischen Natur der Substanzen, aus welchen die Gespinstfasern bestehen, oder von ihrer Structur bedingt werde.

Wir haben es daher unternommen, die Vertheilung eines Farbstoffs zwischen Wasser und einem Material, welches in zwei Formen, in Faserform und als Pulver erhältlich ist, zu studiren.

Dieser Bedingung entspricht die Cellulose, welche als Baumwolle faserige Structur besitzt und anderseits durch Auf-

[1] Monatshefte für Chemie, XV. Bd., X. Heft, S. 705—717.

lösen von Baumwolle in Kupferoxydammoniak und Ausfällen mit einer Säure als Pulver erhalten werden kann.[1]

Die so dargestellte Cellulose ist aber durch die Einwirkung des Kupferoxydammoniaks — in allerdings sehr geringem Masse — in Hydrocellulose umgewandelt, welch letztere für basische Farbstoffe viel mehr Affinität als die Cellulose selbst besitzt. Um nun diesen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der gefällten Cellulose und der — aus reiner Cellulose bestehenden — Baumwolle möglichst auszugleichen, wurden beide Materialien unter ganz gleichen Umständen einer starken Mercerisation unterworfen,[2] so dass schliesslich ein fast gleichartiges Gemenge von Cellulose und Hydrocellulose in zwei Formen — als Pulver und in Faserform — für die Färbeversuche angewendet worden ist.

Der Wassergehalt der beiden Materialien war folgender:

Mercerisirte Baumwolle . . . . . 10·08 % H_2O
Mercerisirte gefällte Cellulose . . . . . 15·26 % H_2O.

Sie wurden in lufttrockenem Zustand zum Färben angewendet; die in den nachstehenden Tabellen enthaltenen Gewichtszahlen beziehen sich aber auf Trockensubstanz.

Das Färben geschah bei einer Temperatur von 14—17° C. unter den in der vorigen Abhandlung[3] angegebenen Vorsichtsmassregeln. Jeder Versuch ist mindestens zweimal angestellt worden. Das Gleichgewicht trat meist nach 40^h ein.

In den nachstehenden Tabellen sind die erhaltenen Resultate übersichtlich zusammengestellt.

---

[1] Da die gefällte Cellulose beim Trocknen zu harten Klümpchen zusammenbackt, die nicht mehr fein gepulvert werden können, so muss man sie, nachdem durch Filtriren und Pressen der grösste Theil des Wassers entfernt worden ist, mit Alkohol verreiben und nochmals gut abpressen. Dann wird sie noch getrocknet, gerieben und gesiebt, wodurch man ein ausserordentlich feines Pulver von Cellulose erhält.

[2] Beide Materialien wurden mit einer Natronlauge von 30° Bé. $^1/_4{}^h$ lang bei gewöhnlicher Temperatur behandelt; dann mit Wasser, Essigsäure und wieder mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Beim Trocknen der gefällten Cellulose wurde so verfahren, wie oben beschrieben worden ist.

[3] L. c. S. 716.

A. Färbungen der mercerisirten Baumwolle mit Methylenblau.

1 *g* Baumwolle (10·08 % H_2O enthaltend), 400 cm^3 Flotte.

Nummer des Versuches	Angewandte Farbstoffmenge	Von 100 *g* Baumwolle aufgenommene Farbstoffmenge	In 100 cm^3 der Flotte verbliebene Farbstoffmenge	Theilungscoëfficient $\frac{C\,\text{Faser}}{C\,\text{Flotte}}$	$\frac{\sqrt[3]{C\,\text{Flotte}}}{C\,\text{Faser}}$
1	0·00501 *g*	0·2452 *g*	0·000702 *g*	349	0·362
2	0·00752	0·30078	0·001203	250	0·356
3	0 01253	0·37769	0·002258	167	0·348
4	0·02506	0·48339	0·005177	93	0·356
5	0·0501	0·6116	0·01115	55	0·365

B. Färbungen der mercerisirten Cellulose mit Methylenblau.

1 *g* Cellulose (15·26 % H_2O enthaltend), 400 cm^3 Flotte.

Nummer des Versuches	Angewandte Farbstoffmenge	Von 100 *g* Cellulose aufgenommene Farbstoffmenge	In 100 cm^3 der Flotte verbliebene Farbstoffmenge	Theilungscoëfficient $\frac{C\,\text{Faser}}{C\,\text{Flotte}}$	$\frac{\sqrt[3]{C\,\text{Flotte}}}{C\,\text{Faser}}$
1	0·00501 *g*	0·3386 *g*	0·0005334 *g*	632	0·24
2	0·00752	0·4326	0·0009626	449	0·23
3	0·01253	0·583	0·001897	307	0·212
4	0·02506	0·627	0·004935	127	0·27
5	0·0501	0·7688	0·010899	70	0·29

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass beim Färben von mercerisirter Cellulose mit Methylenblau der Theilungscoëfficient mit steigender Concentration allmälig fällt und dass der Werth $\frac{\sqrt[3]{C\,\text{Flotte}}}{C\,\text{Faser}}$ eine ganz befriedigende Constanz besitzt. Das Gesetz, welches der Vertheilung der Indigodisulfosäure zwischen angesäuertem Wasser und Seide zu Grunde liegt, hat daher auch für diesen unter ganz anderen Umständen und mit anderen Factoren stattfindenden Färbevorgang volle Giltigkeit.

Aus diesen Versuchen folgt weiters, dass die genannte Gesetzmässigkeit von der Structur des gefärbten Materials unabhängig ist. Die Constanz des Werthes $\frac{\sqrt[3]{C\ \text{Flotte}}}{C\ \text{Faser}}$ ist allerdings bei den Versuchen mit mercerisirter Cellulose in Pulverform nicht so vollkommen, wie bei jenen mit mercerisirter Baumwolle; es ist dies aber auf unvermeidliche Fehler in den colorimetrischen Bestimmungen zurückzuführen. Bei den ersteren Versuchen waren nämlich die Farbflotten immer etwas grünlicher als die entsprechenden Normallösungen gefärbt, und zwar besonders bei den verdünnteren Farbflotten. Ein Fehler von nur 1 cm^3 in der colorimetrischen Bestimmung des Werthes $\frac{\sqrt[3]{C\ \text{Flotte}}}{C\ \text{Faser}}$ gibt aber schon in der zweiten Decimale eine Differenz von circa 4, so dass die Resultate auch dieser Versuchsreihe als vollkommen befriedigend bezeichnet werden können.

Die Structur bedingt also keine principielle Änderung in der Art der Vertheilung eines Farbstoffes zwischen der Flotte und dem zu färbenden Material; ihr Einfluss kommt nur in der Grösse des Werthes $\frac{\sqrt[x]{C\ \text{Flotte}}}{C\ \text{Faser}}$ zur Geltung. Dieser ist bei den obigen Versuchen mit mercerisirter Baumwolle grösser als bei jenen mit mercerisirter Cellulose in Pulverform, d. h. die letztere hatte in allen Fällen mehr Farbstoff als die mercerisirte Baumwolle aufgenommen.

Dieses Resultat widerspricht zwar nicht den experimentellen Thatsachen, die der Eine von uns in einer früheren Publication[1] niedergelegt hat; es erheischt aber eine andere Formulirung der damals aufgestellten Schlussfolgerung, dass die faserige Structur nicht bloss eine grössere Farbstoffaufnahme, sondern auch eine bessere Fixation des Farbstoffs auf dem gefärbten Material bedinge. Dieser Satz ist bloss in seiner zweiten Hälfte von allgemeiner Giltigkeit; die Menge des auf-

[1] Mittheilungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien. Neue Folge, IV. Jahrg. (1894), S. 175.

genommenen Farbstoffs hängt aber ganz von der Temperatur ab, bei welcher die Färbung vor sich gegangen ist.

So nimmt die mercerisirte Cellulose, bei 100° C. gefärbt, in Pulverform nicht mehr Methylenblau auf als in Faserform. Allerdings auch nicht weniger, wie man nach analogen früheren Versuchen erwarten sollte. Wir müssen dies auf einen nicht zu vermeidenden Unterschied in der chemischen Beschaffenheit der beiden Materiale, auf einen schon von der Umwandlung in die Pulverform herrührenden Mehrgehalt an Hydrocellulose der structurlosen Cellulose zurückführen.

Den Einfluss der Temperatur konnten wir auch bei speciell zu diesem Zwecke angestellten Färbungen mit Cyanin *B* beobachten. Auch hier nahm das gepulverte Material bei niedriger Temperatur (30—40° C.) mehr Farbstoff auf als das gefaserte, während beim Färben in der Kochhitze bekanntlich[1] das Umgekehrte stattfindet.

Es nimmt also bei niederer Temperatur ein feiner vertheiltes Material infolge seiner grösseren Oberfläche mehr Farbstoff auf. Bei höherer Temperatur findet wahrscheinlich ausnahmslos das Umgekehrte statt, weil die Structur des gefärbten Materials der lösenden Wirkung des Wassers einen grösseren Widerstand entgegensetzt.

Diese Beobachtungen sind eine neuerliche Stütze für die Auffassung der Färbungen als Adsorptionserscheinungen; denn wenn beim Färben eine Auflösung des Farbstoffs in dem gefärbten Material, also eine vollkommen homogene Durchdringung des letzteren stattfände, so müsste auch das Vertheilungsverhältniss des Farbstoffes von der mechanischen Beschaffenheit des gefärbten Materials unabhänig sein.

Bei der Annahme von Oberflächenwirkungen ist dieser Einfluss der Structur leichter zu erklären. Die Adsorptionserscheinungen »werden überall dort, wo die Oberflächen nicht freiliegen, sondern miteinander capillare Zwischenräume bilden, von der Grösse der letzteren stark beeinflusst werden«.[2] Das vollkommene Analogon für diesen Einfluss bilden die Beob-

[1] L. c.

[2] Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie, I. Aufl., I. Bd., S. 785.

achtungen W. Thomsons,[1] dass der Dampfdruck von einer capillaren Flüssigkeitsoberfläche in dem Masse geringer wird, als die Fläche stärker concav gekrümmt ist.

Das bei den Färbungen beobachtete allmälige Fallen des Theilungscoëfficienten mit zunehmender Concentration entspricht dann genau der von Saussure gefundenen Thatsache, dass die Adsorption der Gase langsamer zunimmt als der Druck.

Endlich sei noch auf eine weitere Übereinstimmung der Färbungen mit den bisher studirten Adsorptionsvorgängen von Gasen durch Kohle, Glas etc. hingewiesen. Die von Joulin gefundene Thatsache, dass, wenn eine gegebene Menge Kohle mit bestimmten Mengen verschiedener Gase zusammengebracht wird, die schliesslich adsorbirten Antheile von der Reihenfolge der Einwirkung unabhängig sind, gilt mutatis mutandis auch für Färbungen.

Es bildet somit die für die Vertheilung eines Farbstoffes zwischen Faser und Farbbad gefundene Gesetzmässigkeit auch einen Beitrag zur allgemeinen Erkenntniss einer Reihe von Erscheinungen, welche auf »mechanischer Affinität« beruhen.

---

[1] L. c.

Studien über Quercetin und seine Derivate

(XI. Abhandlung)

von

Dr. **J. Herzig.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Meine Abhandlung X[1] über Quercetin und seine Derivate hat Herrn Prof. Liebermann (Berlin) veranlasst, eine kleine Arbeit in den Monatsheften[2] zu publiciren. Diese Notiz hätte mich zu keiner Erwiederung bewogen, wenn sie nicht zum Schlusse ganz ungerechtfertigte Zweifel über die von mir schon vor zwei Jahren aufgestellte Formel des Quercetins enthalten würde. Diese ohne jede Angabe von Gründen geäusserte Ansicht zurückzuweisen halte ich mich für berechtigt und verpflichtet, und so werde ich mich denn bei dieser Gelegenheit mit der ganzen Abhandlung befassen.

Prof. Liebermann behauptet, dass meine Abhandlung zu einer irrthümlichen Ansicht über seine analytischen Resultate in der Quercetinreihe leicht führen kann, wie dies auch bereits in einem Referate thatsächlich der Fall war. In dem besagten Referate heisst es, dass das Tribromquercetin von Liebermann Dibromquercetin sei, ohne dass hervorgehoben wird, dass damals noch die Formel des Quercetins $C_{24}H_{16}O_{11}$ der Berechnung zu Grunde lag. Ich muss zugeben, dass diese Ausdrucksweise für den Fernstehenden zweideutig ist. Anderseits gestehe ich ein, dass ich diesen Passus ganz richtig verstanden habe, weil für mich mit dem Begriff »Tribromquercetin von Lieber-

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1894, S. 683.

[2] Monatshefte für Chemie, 1895, S. 180.

mann« schon eine ganz bestimmte eindeutige Vorstellung verbunden war. So konnte es kommen, dass ich das Referat im akademischen Anzeiger nicht beanständet habe und dieses ist dann, wie gewöhnlich, in der Chemiker-Zeitung abgedruckt worden. Da Prof. Liebermann der Sache eine so grosse Wichtigkeit beilegt, muss ich diese unklare Ausdrucksweise lebhaft bedauern, kann es aber mit Liebermann nicht finden, dass ich mich auch in meiner ausführlichen Abhandlung etwas unklar geäussert habe. Als Beweis will ich den bezüglichen Passus meiner Arbeit, den Liebermann nur zum Theil citirt, voll und ganz hiehersetzen. Er lautet:

»Dieses Präparat« (Tribromquercetin)» habe ich wie alle anderen Derivate, zur Controle nach den Angaben von Liebermann und Hamburger dargestellt, habe es nie als reines Tribromquercetin angesprochen, sondern im Gegentheil erklärt, dass ich es als solches nicht betrachten kann und dass es überhaupt auf gar keine Formel recht stimmt.[1] Dieser Umstand, in Verbindung mit der quantitativen Zersetzung des Quercetins, war ja gerade die Ursache, dass ich die alte Formel von Liebermann verwerfen musste. Legt man die neue von mir aufgestellte Formel $C_{15}H_{10}O_7$ der Berechnung zu Grunde, so sieht man, dass die von Liebermann und Hamburger und mir gefundenen Zahlen noch am besten der Zusammensetzung eines Dibromquercetins entsprechen.« Aus der Gegenüberstellung der alten und neuen Formel und weiterhin aus dem Umstande, dass die nicht stimmenden Zahlen des Tribromquercetins zur Verwerfung der alten Formel mit Veranlassung gegeben haben, ist es jedermann sofort klar, dass das Tribromquercetin auf eben diese alte Formel bezogen wurde, und es ist mir nicht begreiflich, wie Liebermann behaupten kann, dass ich nicht hervorgehoben habe, dass sich sein Tribromquercetin auf eine andere Formel des Quercetins bezieht.

[1] Hier bricht Liebermann das Citat ab und sagt dann weiter, dass ich darauf hinweise, dass diese Verbindung nach meiner Formel $C_{15}H_{10}O_7$ Dibromquercetin sei, ohne indess hervorzuheben, dass sein Tribromquercetin sich auf eine ganz andere Formel, $C_{24}H_{16}O_{11}$ bezieht.

Die zweite Frage, die Liebermann so sehr am Herzen liegt, ist die Zusammensetzung des Dibromquercetins selbst. Er meint, dass in der Differenz von 1—1·5% Brom gegen die Theorie kein Grund zu einem besonderen Hinweis auf die Unreinheit dieser Verbindung liegen sollte. Ich gebe es gern zu, dass Substanzen mit so schlecht übereinstimmenden Zahlen in der Literatur vorkommen, allein das Bestreben, bessere Zahlen zu erhalten, wird jeder begreiflich finden. Wenn ich nun statt dessen beim Umkrystallisiren immer schlechter stimmende Zahlen für den Bromgehalt erhalten habe, so musste ich das doch erwähnen. Diesen Standpunkt halte ich für ganz correct, und übrigens habe ich aus diesen Thatsachen nur den Schluss gezogen, dass »hier unzweifelhaft ein Dibromquercetin vorliegt, welches wegen seiner leichten Zersetzlichkeit keine absolut scharfen Zahlen liefern kann«.

Was den Vorwurf betrifft, dass ich »die Substanz durch zu häufiges Umkrystallisiren geschädigt habe«, so ist bei der Reinigung dieser Verbindung das Umkrystallisiren nicht zu umgehen, und Prof. Liebermann selbst hat den Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Da nun seine besten Analysen auch um 1% im Brom nicht stimmen, so möchte ich ihn hiemit ersucht haben, mir gefälligst angeben zu wollen, wo beim Umkrystallisiren dieser Substanz die Reinigung aufhört und die Schädigung beginnt.

Liebermann hätte es wohl verstanden, wenn ich seine Analysen vom Jahre 1884 »zur Begründung« meiner Formel benützt hätte. Diesen Ausspruch motivirt er damit, dass die Analysen jetzt auf die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ ebenso gut stimmen, wie seinerzeit auf $C_{24}H_{16}O_{11}$. Hier liegt leider ein principieller Gegensatz vor, da ich von jeher gewöhnt bin, eine andere Art der Schlussfolgerung anzuwenden. Wenn Analysen sowohl auf *a*, als auch auf *b* stimmen, so habe ich bisher geglaubt, dieselben als »Stütze« weder für *a* noch für *b* anwenden zu dürfen.

Wie wenig die von Liebermann bezogenen Analysen »zur Begründung« der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ sich eignen, möge aus folgender drastischen Thatsache erhellen, welche beweist, dass

meine Art der Schlussfolgerung die richtige ist. Die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ ist ja bekanntlich schon vor langer Zeit von Löwe aufgestellt worden, und zwar vor dem Zeitpunkte, wo Liebermann eine neue Formel des Quercetins mit $C_{24}H_{16}O_{11}$ aufzustellen sich bemüssigt sah. Die von ihm jetzt angeführten Analysen haben ihn damals nicht verhindert, die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ zu verwerfen, und heute hätte ich dieselben Analysen als »Stützen« und »zur Begründung« eben derselben Formel anführen sollen.

Die Stützen und Begründungen der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ musste ich mir daher anderswo holen, habe es aber seinerzeit[1] nicht unterlassen, zu zeigen, dass die Analysen sämmtlicher gut studirten Quercetinderivate der Formel nicht widersprechen. Durch Einsichtnahme in diese Abhandlung kann man sich leicht überzeugen, dass ich auch die Analysen von Liebermann in Betracht gezogen habe.

Zum Schlusse sagt Liebermann, dass die Quercetinformel vielleicht noch nicht als definitiv bewiesen gelten kann, ohne auch nur die Spur eines Gegengrundes anzugeben. Das Urtheil darüber könnte ich füglich denjenigen überlassen, welche meinen Arbeiten gefolgt sind. Allein ich kann mich des Eindruckes nicht erwehren, dass nur sehr wenige Fachgenossen meine diesbezüglichen Studien so genau verfolgt haben, um sich sofort über die Beweise für die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ klar zu sein. Einer der wenigen aber, von welchen man dieses Interesse hätte erwarten müssen, ist nun aber gerade Liebermann, und es genügt daher seine autoritative Äusserung, um den Eindruck hervorzurufen, dass dem Quercetin zwar die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ zugeschrieben wird, dass aber die Zukunft noch so manche Überraschungen bringen kann. Dem ist nun aber nicht so. Ich glaube die Formel der Quercetinderivate durch vorwurfsfreie, exacte Versuche für alle Zukunft sicher und definitiv festgestellt zu haben, und wenn Liebermann das Gegentheil behaupten will, so muss er diese seine Ansicht durch Gründe stützen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 172.

Beim Beginn meiner Quercetin-Studien waren eine ganze Reihe von Formeln bereits aufgestellt worden, von denen die letzte die von Liebermann und Hamburger mit $C_{24}H_{16}O_{11}$ war. Mein Streben war nun dahin gerichtet, einen exacten einwandfreien Ausdruck für die Grösse des Moleküls zu erlangen. Die damals schon zur Geltung gelangte kryoskopische Methode konnte aus verschiedenen Gründen nicht angewendet werden und es blieb daher nur die rein chemische Methode übrig. Hier waren es die Acetylalkylderivate, welche am ehesten Aussicht auf Erfolg boten. Durch genaue Bestimmung der Alkyl- und Acetylgruppen in diesen Verbindungen konnte ich zeigen, dass das Verhältniss beider Gruppen zu einander wie 4 : 1 ist. Nachdem nun anderseits durch das Studium des Euxanthons wahrscheinlich wurde, dass nur eine Acetylgruppe vorhanden ist, konnte man das Moleculargewicht des Acetylmethyl- und Acetyläthylquercetins aus der genauen Acetylbestimmung berechnen, und damit war auch die Grösse des Quercetinmoleküls gegeben. Ich erhielt so aus dem Acetylmethylquercetin die Zahl 290; Acetyläthylquercetin lieferte 294, während die modificirte alte Formel von Löwe $C_{15}H_{10}O_7$ 302 verlangt. Inzwischen war die Siedepunktsmethode von Beckmann ausgearbeitet worden und die Bestimmung, die Prof. Ostwald seinerzeit gütigst veranlasst hat, ergab für das Quercetin die Zahl 258, für das Acetyläthylquercetin 450 und 416 (berechnet 456). Seither sind, wie ich einer Dissertation von Wachs[1] entnehmen kann, noch eine Reihe von Bestimmungen nach Beckmann gemacht worden, welche alle dasselbe Resultat lieferten. Wachs fand für Quercetine verschiedener Herkunft: 270, 269, 268, 334, 274 (Lösungsmittel Alkohol oder Aceton). Ich habe gezeigt, dass die analytischen Daten aller bisher gut studirten Quercetinderivate mit der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ übereinstimmen. Ausserdem konnte ich das Desoxyquercetin $C_{15}H_{10}O_6$, Fisetin, in seinen Alkylderivaten fast quantitativ in Protocatechusäure $C_7H_6O_4$ und Fisetol $C_8H_8O_4$ zersetzen, was mit der Formel für Fisetin sehr gut übereinstimmt

$$C_{15}H_{10}O_6 + 2H_2O = C_7H_6O_4 + C_8H_8O_4.$$

[1] Wachs, Dissertation, Jurjew (Dorpat) 1893.

Schliesslich und endlich wäre noch hinzuzufügen, dass die neuerdings von Kostanecki hervorgehobene Analogie mit dem Chrysin $C_{15}H_{10}O_4$ wieder nur auf die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ für das Quercetin hinzudeuten scheint.

Angesichts dieser mit einem grossen Aufwand an Zeit und Arbeit hergestellten Beweise muss ich mich fragen, wie man sich denn eigentlich eine gut und definitiv begründete Formel vorstellen muss. Jedenfalls halte ich mich zu dem Ersuchen berechtigt, meine Argumente nur mit gleichwerthigen Gegenbeweisen und nicht mit blossen Meinungen erschüttern zu wollen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch über einige Versuche berichten, die ich neuerdings mit dem Dibromtetraäthylquercetin ausgeführt habe. Ich habe in der bereits citirten Abhandlung X auf die interessante Thatsache hingewiesen, dass der Charakter des Hydroxyls in dieser Verbindung nahezu verschwunden ist, indem sich der Körper mit Anhydrid und Natriumacetat nicht mehr acetyliren lässt. Diesen Versuch habe ich seither mit gleich negativem Resultat wiederholt. Das gesuchte Acetylderivat lässt sich aber erhalten, wenn man auf den Körper Essigsäureanhydrid einwirken lässt bei Gegenwart von Chlorzink.

Dibromacetyltetraäthylquercetin.

Gleiche Mengen von Dibromtetraäthylquercetin und Chlorzink wurden mit der zehnfachen Menge von Anhydrid am Rückflusskühler erhitzt. Es tritt eine sehr starke Verfärbung ein und die Ausbeute ist nur ungefähr 50% der theoretisch geforderten. Die Reaction wurde nach einer Stunde als beendet angesehen. Die Masse wurde dann in Wasser gegossen und die ausgeschiedene dunkelbraune Substanz abfiltrirt. Zur Reinigung wurde die Verbindung zuerst in Äther aufgenommen, wobei eine dunkle schmierige Masse zurückbleibt. Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde dieses Derivat aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist in heissem Alkohol leichter löslich als das Bromderivat selbst und krystallisirt daraus in Form kleiner, sehr schwach gelblich gefärbter Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 154—157°.

Die Analyse lieferte folgende Daten:

0·2003 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3591 *g* Kohlensäure und 0·797 *g* Wasser.

0·4529 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2815 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{25}H_{26}Br_2O_8$
C	48·97	48·86
H	4·43	4·23
Br	26·43	26·06

Ich habe es nicht unterlassen, durch Verseifung dieser Substanz das Dibromtetraäthylquercetin wieder zu gewinnen.

Es war von Interesse, zu sehen, ob eine ähnliche Abschwächung der Substituirbarkeit des Wasserstoffs in der Hydroxylgruppe auch bei den Bromalkylderivaten des Euxanthons zu constatiren wäre, und ich habe daher Versuche in dieser Richtung bereits angekündigt.[1] Bald darauf erfuhr ich, dass Winternitz[2] im Laboratorium von Kostanecki auf gewöhnliche Weise ein Dibromacetylmethyleuxanthon dargestellt hat. Dieselben Erfahrungen konnte ich beim gelben Monoäthyleuxanthon machen, dessen Bromderivat sich ganz leicht mit Natriumacetat und Anhydrid acetyliren lässt. Und doch ist auch hier beim Übergang des Äthyleuxanthons in Dibromäthyleuxanthon eine wahrnehmbare Abschwächung der Substituirbarkeit des Hydroxylwasserstoffs nachzuweisen, indem nämlich das Dibromäthyleuxanthon sich zwar acetyliren, aber nicht alkyliren lässt. Dasselbe wurde dreimal hintereinander mit der gleichen Menge Kaliumhydroxyd und Jodäthyl in alkoholischer Lösung behandelt, ohne sich zu verändern. Das Dibromeuxanthon nähert sich also in seinem Verhalten noch

---

[1] Berl. Ber., XXVII, 2119.

[2] Max Winternitz, Dissertation.

mehr dem Quercetin als das Euxanthon, und obwohl es sehr misslich ist, aus rein negativen Resultaten Schlüsse zu ziehen, kann man es doch als wahrscheinlich ansehen, dass allgemein beim Eintitt von Brom in dieser Körperclasse die Substituirbarkeit des zum Carbonyl in der Orthostellung befindlichen Hydroxylwasserstoffs abnimmt.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch hervorheben, dass die in den Hydroxylgruppen vollkommen substituirten Bromderivate auch niemals die rein weisse Farbe der substituirten bromfreien Verbindungen besitzen. Es ist dies ein Umstand, der vielleicht mit den früher erwähnten Thatsachen im Zusammenhang stehen könnte und bis jetzt noch nicht hervorgehoben wurde.

Dibrommonoäthyleuxanthon.

Gelbes Äthyleuxanthon in Eisessig suspendirt und mit Brom bis zum Auftreten eines Überschusses behandelt, darauf mit Wasser gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt. Feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 205—207°.

I. 0·2932 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·4715 *g* Kohlensäure und 0·0674 *g* Wasser.
II. 0·4190 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·3761 *g* Bromsilber
III. 0·3618 *g* bei 100° getrocknet gaben 0.1965 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{15}H_{10}Br_2O_4$
C.....	43·85	—	—	43·48
H	2·56	—	—	2·41
Br.....	—	38·19	—	38·64
C_2H_5O ..	—	—	10·28	10·87

Dieser Körper, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler gekocht, liefert eine Verbindung, die sich als

Dibromäthylacetyleuxanthon

erwies. Sie wurde aus Alkohol in Form kleiner gelblicher Nadeln oder Blättchen erhalten, welche den Schmelzpunkt 186—190° besitzen und folgende analytische Daten liefern:

I. 0·2134 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·3474 *g* Kohlensäure und 0·0532 *g* Wasser.
II. 0·3752 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·3136 *g* Bromsilber.
III. 0·3794 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·3135 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{17}H_{12}Br_2O_5$
C	44·38	—	—	44·73
H	2·76	—	—	2·63
Br	—	35·59	35·21	35·09

Durch Verseifung kann man daraus wieder das ursprüngliche Dibromäthyleuxanthon erhalten.

Einige Derivate der Galaktonsäure

von

Emil Kohn.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Vor einiger Zeit hat Skraup die Beobachtung gemacht, dass das Tetraacetat des Schleimsäurediäthylesters mit Kalilauge verseift, nur zum Theile Schleimsäure rückbildet, sondern überwiegend eine syrupöse Säure liefert, deren genauere Untersuchung an dem misslichen Umstand gescheitert ist, dass alle ihre Derivate amorph blieben.

Nach Analyse ihres Kalksalzes scheint sie mit der Schleimsäure isomer zu sein, was theoretisch von grosser Wichtigkeit wäre.

Dieselbe amorphe Säure haben später Fortner und Skraup durch Verseifung des Tetrapropionates erhalten, aus welchem sie in noch grösserer Menge zu entstehen scheint.

Es war von Interesse, zu untersuchen, wie sich unter analogen Verhältnissen dem Schleimsäurediäthyltetracetat ähnliche Verbindungen verhalten, und habe ich die Untersuchung der Galaktonsäure, beziehungsweise ihrer Esterderivate gewählt. Zu diesem Behufe musste das bisher nicht bekannte Pentacetat des Galaktonsäureester dargestellt werden.

Hiebei hat sich neuerlich gezeigt, dass die von Heintze beschriebene Art der Esterification von Säuren durch Einwirkung von Salzsäuregas auf das in Alkohol suspendirte Kalksalz auch bei der Galaktonsäure mit Vortheil anwendbar ist und, wie es scheint, allgemein Verwendung finden kann.

Aus der so erhaltenen Chlorcalciumverbindung des Galaktonsäureäthylesters konnte der freie Ester in Folge seiner Zer-

setzlichkeit wohl nicht, dafür aber unschwer sein Pentacetat gewonnen werden. Er bildet sich in guter Ausbeute bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, in schlechter durch Acetylchlorid. Wahrscheinlich verursacht letzteres Agens secundäre Processe, analog jenen, die Skraup und Fortner bei der Acetylirung und Propionylirung des Schleimsäureesters mit den Säurechloriden beobachtet haben.

Aus dem Acetylgalaktonsäureester konnte ich durch Verseifung eine andere Säure als Galaktonsäure nicht gewinnen, es scheint also eine ähnliche Reaction wie bei der Schleimsäure hier nicht oder nur ganz untergeordnet zu verlaufen.

Zur weiteren Charakterisirung der Galaktonsäure habe ich einige ihrer Derivate, die in der Literatur nicht beschrieben sind, dargestellt.

Darstellung des Galaktonsäureesters.

Die zur Ausführung der Versuche nöthige Galaktonsäure stellte ich nach der von Kiliani[1] angegebenen Vorschrift dar.

Die Galaktonsäure ist unter gewöhnlichen Verhältnissen ein Syrup, der erst nach längerem Stehen im Vacuum Krystalle gibt. Sie bildet aber zwei charakteristische, gut krystallisirende Salze, das Cadmium- und das Calciumsalz, welche zur Darstellung des Esters herangezogen wurden. Die Versuche, den Ester aus dem Cd-Salze darzustellen, indem ich dasselbe mit der vierfachen Menge von absolutem Alkohol und einer für Zersetzung des Salzes überschüssigen Menge von concentrirter Schwefelsäure erwärmte, blieben erfolglos. Es gelang nicht, aus der Flüssigkeit den Ester zu isoliren. Zu seiner Gewinnung benützte ich nun das Verfahren, welches Heintz zuerst zur Darstellung des Zuckersäureesters angewendet hat, und das auch bei den einbasischen Oxysäuren, welche Isomere der Galaktonsäure sind, sehr gute Resultate geliefert hat.

Das fein gepulverte Ca-Salz wurde in dem drei- bis vierfachen Gewichte von absolutem Alkohol aufgeschlemmt und in dieses Gemenge gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung unter Kühlen eingeleitet. Nach kurzer Zeit hatte sich das Ca-Salz

[1] Ber. d. d. chem. Ges., XVIII, 1552.

gelöst und alsbald begann die Ausscheidung eines gallertartigen Niederschlages, der nach kurzem Stehen krystallinisches Aussehen gewann. Nachdem derselbe durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt worden war, wurde er ins Vacuum gebracht und mehrere Tage über concentrirter Schwefelsäure und festem Kali stehen gelassen. Der sehr hygroskopische Körper konnte nun pulverisirt werden und gab bei der Analyse Zahlen, welche für eine Chlorcalciumverbindung des Esters stimmten. Die Verbrennung wurde im offenen Rohre mit Bleichromat gemacht.

1. 0·4384 *g* Substanz gaben 0·2395 *g* H_2O und 0·5353 *g* CO_2.
2. 0·4431 *g* Substanz gaben 0·2397 *g* AgCl.
3. 0·3126 *g* Substanz gaben 0·0352 *g* CaO.
4. 0·3219 *g* Substanz gaben 0·1735 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2(C_2H_5)_2CaCl_2$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4
C	34·34	33·32	—	—	—
H	5·72	6·04	—	—	—
Ca	7·15	—	—	8·02	—
Cl.....	12·70	—	13·38	—	13·32

Zur Isolirung des Äthylesters aus der $CaCl_2$-Verbindung wurde dieselbe in möglichst wenig Wasser gelöst und die zur Abscheidung des Chlorcalciums gerade nöthige Menge von concentrirter Glaubersalzlösung zugesetzt. Nach dem Abdunsten des Wassers im Vacuum wurde die zurückbleibende Masse wiederholt mit Alkoholäther extrahirt. Die filtrirten Auszüge wurden über geglühtem Glaubersalz getrocknet und im Vacuum abdestillirt. Es hinterblieb eine syrupöse Substanz, welche im Vacuum keine Krystalle abschied. Sie wurde wiederholt mit trockenem Äther ausgelaugt und die ätherische Flüssigkeit verdunstet. Sie hinterliess aber keinen Rückstand. Ich versuchte nunmehr die Abscheidung eines krystallinischen Körpers in der Weise, dass ich den Syrup in Alkohol löste und Äther zusetzte. Es fiel aber wieder dieselbe syrupöse Substanz aus. Ich musste nun dieselbe untersuchen. Es zeigte sich, dass sie in Wasser leicht löslich war und sauer reagirte. Ebenso verhielt sich der

.. der durch Abdunsten der ätherisch-alkoholischen ..eit gleich Anfangs erhalten worden war. Somit war ..as ich in den Händen hatte, Galaktonsäure, und der in $CaCl_2$-Verbindung enthalten gewesene Ester derselben ..te sich verseift. Dass diese Verseifung nicht etwa während ..iger Versuche eingetreten war, sondern schon bei der Abscheidung mit Glaubersalzlösung erfolgt sein musste, ergab die Untersuchung des gleich nach dem Extrahiren der anorganischen Salze in der Kälte erhaltenen syrupösen Rückstandes. Um nämlich die Berührung des Esters mit Wasser noch mehr einzuschränken, versuchte ich seine Abscheidung in der Art, dass ich die $CaCl_2$-Verbindung in wenig Wasser löste und die Lösung sofort — das einemal mit Äther, das anderemal mit Chloroform — ausschüttelte. Die gesammelten Äther- und Chloroformauszüge hinterliessen beim Verdunsten wieder jene syrupöse Substanz, welche in Wasser leicht löslich war und sauer reagirte. Der Ester der Galaktonsäure ist somit wegen seiner ausserordentlich leichten Verseifbarkeit nicht existenzfähig und zur Erzeugung seines Acetylproductes musste die oben erhaltene $CaCl_2$-Verbindung verwendet werden.

Darstellung des Pentaacetylgalaktonsäureesters.

Dieselbe wurde nach zwei Methoden versucht. Die $CaCl_2$-Verbindung wurde mit dem doppelten Gewichte von Acetylchlorid am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Die Anfangs lebhafte Entwicklung von Salzsäure hatte in einer Stunde fast aufgehört und der Inhalt des Kolbens hatte sich in eine dickflüssige Masse verwandelt. Nachdem das überschüssige Acetylchlorid im Vacuum abdestillirt worden war, wurde der Rückstand wiederholt mit trockenem Äther ausgekocht; die ätherischen Lösungen wurden abdestillirt. Sie hinterliessen eine amorphe Masse, aus der durch Umkrystallisiren mit wenig Alkohol ein krystallinischer Körper gewonnen werden konnte. Sein Schmelzpunkt war schon nach zweimaligem Umkrystallisiren constant und lag zwischen 101 bis 102°. Da die Ausbeute nach diesem Verfahren keine befriedigende war, schlug ich zur Darstellung des Acetylproductes das Folgende ein:

Die $CaCl_2$-Verbindung wird mit dem dreifachen Gewichte von Essigsäureanhydrid und einem Stückchen $ZnCl_2$ zum Kochen erhitzt und durch 15 Minuten am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Die $CaCl_2$-Verbindung und das $ZnCl_2$ lösen sich rasch auf und die Reaction geht sehr gut von statten. Die Farbe der Flüssigkeit ändert sich beim Kochen gar nicht oder nur unbedeutend. Nach beendeter Acetylirung wurde ein Überschuss von absolutem Alkohol zugesetzt und das Ganze am Rückflusskühler im Wasserbade ungefähr eine Stunde weiter erwärmt. Der Inhalt des Kolbens, in dem die Reaction vor sich ging, wurde hierauf in eine Schale gegossen und der aus dem überschüssigen Essigsäureanhydrid entstandene Essigäther auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung von $CaCl_2$, $ZnCl_2$ und Essigsäure mit gekühltem Wasser übergossen. Ein Öl, das zuerst ausfiel, erstarrte nach kurzer Zeit krystallinisch. Die etwas bräunlich gefärbte Masse wurde abgesaugt und getrocknet. Hierauf wurde sie unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Alkohol umkrystallisirt und war in der Regel schon nach zweimaligem Umkrystallisiren rein. Die Substanz ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Chloroform, sehr leicht, nur in kaltem Alkohol schwerer löslich. Die beim Umkrystallisiren erhaltenen alkoholischen Mutterlaugen wurden theilweise abdestillirt, und aus den concentrischen Lösungen fielen stets neue Mengen der Substanz aus, so dass die wirkliche Ausbeute über 50% der theoretischen betrug. Der Schmelzpunkt des nach dieser Methode erhaltenen Acetylproductes lag, wie jener des oben erhaltenen, zwischen 101—102°. Hie und da kam es vor, dass derselbe, trotz der Reinheit der Substanz, um ein Geringes von dieser Zahl differirte. Von diesem Körper wurde eine Elementaranalyse, eine Verseifung zur Feststellung der Anzahl eingetretener Acetylgruppen und eine Äthoxylbestimmung gemacht. Die erhaltenen Zahlen liessen denselben als den acetylirten Galaktonsäureester erscheinen.

Elementaranalyse.

Die Substanz verliert, im Vacuum getrocknet, fast gar nicht an Gewicht.

)·2243 *g* Substanz gaben 0·4072 *g* CO_2 und 0·1004 *g* H_2O.
)·1669 *g* Substanz gaben 0·3024 *g* CO_2 und 0·0874 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $CH_2.O(CH_3CO)[CH.O(CH_3CO)]_4COOC_2H_5$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
.....	49·76	49·51	49·42
.....	5·99	4·96	5·81

Verseifung mit alkoholischem Kali.

0·3506 *g* Substanz wurden mit etwas mehr als der zur rseifung nöthigen Menge einer alkoholischen Kalilauge (5 *g*)H in 100 cm^3 absolutem Alkohol) im geschlossenen Rohre rch zwei Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach beendeter :action hatte die Flüssigkeit eine dunkle Farbe angenommen id an den Wänden haftete ein Rückstand. Der gesammte ohrinhalt löste sich leicht in warmem Wasser auf. Die Lösung urde mit einer überschüssigen Menge von Phosphorsäure ersetzt und aus der sauren Flüssigkeit die Essigsäure im Dampfstrom abdestillirt. Das Destillat von 0·3506 *g* Substanz brauchte zur Neutralisirung 38·1 cm^3 $^1/_{10}$ N-Kalilauge.

	Berechnet KOH für	Gefunden
4 Acetyle.....	51·61%	—
5 Acetyle.....	64·51	60·85%

Äthoxylbestimmung.

0·3316 *g* Substanz gaben 0·1760 *g* AgJ.

Berechnet C_2H_5.....10·36%
Gefunden.....10·16

Verseifung des acetylirten Galaktonsäureesters.

a) Mit Salzsäure.

Der Ester wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit einem Überschusse von concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung färbte sich während des Kochens nur unmerklich und wurde nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und mit einer zur Neutralisation hinreichenden Menge

von Cadmiumhydroxyd gekocht. Aus der Lösung schieden sich nach dem Erkalten Krystalle ab, die nach Löslichkeit, Aussehen und Krystallwassergehalt identisch waren mit galaktonsaurem Cadmium. Das Salz verliert, bei 105° getrocknet, nur unmerklich an Gewicht.

0·5336 *g* gaben 0·1488 *g* Cd S.

Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2Cd+H_2O$ .....21·49% Cd
Gefunden .....21·66% Cd.

Bei der Verseifung des Acetylproductes mit concentrirter Salzsäure wurde immer quantitativ Galaktonsäure, respective das Cd-Salz desselben gewonnen.

b) Mit alkoholischem Kali.

Das Acetylderivat wurde in absolutem Alkohol gelöst und zur Lösung eine überschüssige gemessene Menge von alkoholischem Kali zugefügt. Der Gehalt der Kalilauge war vorher durch Titration festgestellt worden. Die Lösung wurde mit absolutem Alkohol auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Gleich nach dem Zusatz der Kalilauge war ein voluminöser, gelblich gefärbter Niederschlag ausgefallen, der sich nach einiger Zeit zusammenballte. Nach 24stündigem Stehen wurde in einem aliquoten Theile der über dem Niederschlage stehenden Lösung der Gehalt an freiem Kali bestimmt und gefunden, dass das zur Abspaltung der Acetylgruppen erforderliche Quantum von Kaliumhydroxyd verbraucht war.

10·356 *g* Substanz wurden mit 174 cm^3 einer ungefähr normal alkoholischen Kalilauge versetzt (Titre der Kalilauge: 1 cm^3 = 0·0551 *g* KOH) und mit absolutem Alkohol auf 250 cm^3 verdünnt. Nach 24stündigem Stehen erforderten 10 cm^3 der alkalischen Flüssigkeit 11·1 cm^3 $^1/_{10}$normaler Oxalsäure zur Neutralisation. Es waren somit zur Verseifung 145·9 cm^3 der alkoholischen Kalilauge verbraucht worden. Theoretisch waren 145·3 cm^3 erforderlich.

Der nach dem Zusatze von alkoholischer Kalilauge entstandene Niederschlag wurde durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und rasch mit absolutem Alkohol gewaschen, da er sehr hygroskopisch war. In dem Filtrate war ausser Kalium-

hydroxyd und essigsaurem Kali nichts nachweisbar. Die wässerige Lösung des Niederschlages wurde mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung versetzt. Es fiel in reichlicher Menge ein schwach gelblich gefärbtes Pb-Salz aus, das abgesaugt und gewaschen wurde. Das Filtrat vom Pb-Salze enthielt nur Pb- und Kaliumacetat. Das Bleisalz wurde in heissem Wasser suspendirt und mit H_2S zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und hinterliess einen sauer reagirenden Syrup, der in Wasser gelöst und mit Calciumhydroxyd neutralisirt wurde. Das aus der Lösung auskrystallisirende Salz erwies sich wieder identisch mit galaktonsaurem Cd.

0·2445 *g* des Salzes gaben 0·0957 *g* $CdSO_4$.

Für $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$ berechnet .....21·49% Cd
Gefunden .....21·02% Cd.

Der durch Zersetzung des Bleisalzes gewonnene Syrup lieferte ausschliesslich galaktonsaures Cd. Ich stellte auch hier das quantitative Verhältniss fest, in dem durch Verseifung des Acetylproductes die Galaktonsäure entsteht.

1·7857 *g* des acetylirten Esters wurden in der oben angegebenen Weise verseift, die erhaltene Galaktonsäure in Wasser gelöst und die Lösung auf 250 cm^3 verdünnt. Der Gehalt an freier Säure in derselben wurde durch Titration mit $^1/_{10}$normaler Kalilauge ermittelt. Da sich beim Eindampfen der Galaktonsäure stets ein Theil derselben in das Lakton verwandelt, wurde die Lösung mit einem Überschusse von $^1/_{10}$normaler Kalilauge versetzt, durch einige Minuten erhitzt und hierauf mit $^1/_{10}$normaler Säure zurücktitrirt. 100 cm^3 obiger Lösung brauchten 9·9 cm^3 $^1/_{10}$normaler Kalilauge zur Neutralisirung. Dies entspricht einer Säuremenge, die gleichkommt 63·18% vom theoretisch geforderten Quantum. Das Ergebniss des Verseifungsversuches mit alkoholischem Kali war somit verschieden von jenem, das bei der Verseifung des Tetraacetylschleimsäureesters beobachtet worden war. Denn während dieser nur zum geringsten Theile Schleimsäure liefert, entsteht bei der entsprechenden Zersetzung des acetylirten Galaktonsäureesters ausschliesslich Galaktonsäure. Bei diesem Körper tritt demnach durch die Abspaltung der Acetylgruppen keine Umlagerung ein.

Darstellung des Amids und des Anilids der Galaktonsäure.

Da diese beiden Körper nicht bekannt waren, habe ich dieselben im Anschlusse an obige Untersuchungen dargestellt.

Ich versuchte zuerst die Darstellung des Amids aus der $CaCl_2$-Verbindung des Esters der Galaktonsäure. Die fein gepulverte $CaCl_2$-Verbindung wurde mit einer gesättigten Lösung von alkoholischem Ammoniak durch 2 Stunden im geschlossenen Rohre bei 100° erhitzt. Nach beendeter Reaction erwies sich der am Rohre haftende Rückstand theilweise gebräunt, während die Flüssigkeit ganz klar war. Sie konnte leicht abgegossen werden und hinterliess beim Eindunsten einen Rückstand, der sich beim Erhitzen verflüchtigte. Überdies gab er mit Silbernitratlösung befeuchtet einen Niederschlag von AgCl und beim Erhitzen mit KOH entstand Geruch nach Ammoniak. Der Rückstand bestand somit aus Chlorammonium. Die am Rohre haftende Masse wurde mit Wasser angerührt, abgesaugt und gewaschen. Das Waschwasser, bis zur Krystallisation eingedampft, hinterliess Krystalle, die sich beim Verbrennen unter Verkohlung aufblähten und schliesslich eine Asche zurückliessen, die sich als CaO erwies. Der am Filter gebliebene Antheil wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und gab Krystalle, die sich als galaktonsaures Calcium erwiesen.

0·1988 *g* des lufttrockenen Salzes hinterliessen nach dem Einäschern 0·0217 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca+5H_2O$	Gefunden
CaO.....	10·76	10·91

Somit liess sich das Amid aus der $CaCl_2$ Verbindung des Esters nicht darstellen, indem das alkoholische Ammoniak bloss verseifend auf dieselbe wirkt. Ich versuchte darum die Darstellung aus dem Acetylderivate des Esters, die sich erfolgreich erwies.

In die absolute alkoholische Lösung des Acetylproductes wurde unter Eiskühlung Ammoniak eingeleitet. Nach dem Einleiten wurde das Gefäss wohl verschlossen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Während des Einleitens war die

Lösung klar geblieben, aber nach mehrstündigem Stehen hatte sich an den Wänden des Gefässes ein weissflockiger Niederschlag abgesetzt, der sich eine Zeit lang vermehrte. Derselbe wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Der Körper schmolz unter Bräunung und Gasentwicklung zwischen 172 bis 173° und änderte diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol nicht. Somit war er ganz rein und konnte zur Analyse verwendet werden. Beim Trocknen im Vacuum verlor er nur unmerklich an Gewicht. Von der vacuumtrockenen Substanz wurde eine Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung gemacht.

1. 0·1853 *g* gaben 0·2540 *g* CO_2 und 0·1139 *g* H_2O.
2. 0·2494 *g* gaben 16·5 *cm*³ N bei 20° Temperatur und 733 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $CH_2OH.(CH.OH)_4CONH_2$	Gefunden	
		1.	2.
C	36·92	37·34	—
H	6·66	6·79	—
N	7·17	—	7·29

Der erhaltene Körper war somit das Galaktonsäureamid.

Zur Darstellung des Anilids verfuhr ich in folgender Weise: Die $CaCl_2$-Verbindung des Esters wurde mit überschüssigem Anilin circa drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, nach welcher Zeit die Reactionsmasse erstarrte. Sie wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure gewaschen und abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und lieferte helle glänzende Blättchen, welche den Schmelzpunkt 210° zeigten, der sich auch nach nochmaligem Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Die Analyse derselben stimmte auf ein Anilid der Galaktonsäure.

Bei 105° getrocknet verliert dasselbe nur wenig an Gewicht

0·2363 *g* gaben 0·4620 *g* CO_2 und 0·1337 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $CH_2OH.[CH.OH]_4CONHC_6H_5$	Gefunden
C	53·13	53·32
H	6·27	6·26

Das Anilid der Galaktonsäure entsteht ferner auch, wenn man dieselbe mit Anilin erhitzt.

Die aus dem Cd-Salze durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Galaktonsäure wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin am Rückflusskühler gekocht, bis die Reactionsmasse erstarrte. Sie wurde nach dem Erkalten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und lieferte schöne glänzende Blättchen, welche den Schmelzpunkt 210° zeigten, der sich nicht mehr änderte. Die Analyse derselben bestätigte, dass der erhaltene Körper gleichfalls das Anilid der Galaktonsäure war.

0·2513 *g* Substanz gaben 0·4911 *g* CO_2 und 0·1460 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $CH_2.OH.[CH.OH]_4CONHC_6H_5$	Gefunden
C	53·13	53·20
H	6·27	6·44

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Zd. H. Skraup, meinem verehrten Lehrer, für die vielfache Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess, auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Über die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin und eine auf diese gegründete Methode der quantitativen Bestimmung des Furfurols aus Pentosen und Pentosanen

(I. Mittheilung)

von

B. Welbel und **S. Zeisel**.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien.

Als wir Anfangs November 1893 vorliegende Untersuchung begannen, lagen über die Condensation des Furfurols mit Phenolen im Allgemeinen und speciell mit Resorcin und mit Pyrogallol nur einige dürftige Bemerkungen v. Baeyer's,[1] ferner eine flüchtige Beobachtung Claisen's bezüglich des Verhaltens von Furfurol zu β-Naphtol, über die Condensation des Furfurols mit Phloroglucin hingegen keinerlei Angaben vor.

Gegen Ende November 1893 hat Dr. E. Hotter[2] eine Abhandlung — »Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der in den Vegetabilien vorkommenden Pentosane« — veröffentlicht, in welcher er zeigt, dass sich das bei der Destillation von pentosanhaltigem Pflanzenmaterial mit Salzsäure bildende Furfurol durch Condensation mit Pyrogallol und Wägung des so entstandenen Productes bestimmen lässt.

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. *5*, 26; *10*, 356. Vergl. auch Sachsse »Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe etc.« Leipzig 1877, und Wiesner »Die Entstehung des Chlorophylls« Wien, 1877.

[2] Chemiker-Zeitung, 1893, Nr. 95, 1743.

Hotter ist der Ansicht, dass diese Condensation analog der anderer Aldehyde mit Phenolen nach der Gleichung

$$2\,C_5H_4O_2 + 2\,C_6H_6O_3 = C_{22}H_{18}O_9 + H_2O \qquad (I)$$

verlaufe, findet jedoch das schwarze Condensationsproduct merklich wasserstoffärmer, als es nach obiger Formel sein sollte.

Durch die Arbeit von Hotter angeregt, hat endlich Prof. C. Councler (Münden) die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin durch Salzsäure hauptsächlich im Hinblick auf ihre etwa mögliche Verwendung zur quantitativen Bestimmung des Furfurols studirt und über seine Erfahrungen Ende Juni 1894[1] berichtet.

Er findet die Menge des Condensationsproductes bei Anwendung von überschüssigem Phloroglucin innerhalb gewisser Grenzen annähernd proportional der Menge des angewandten Furfurols, jedoch nur dann, wenn höhere Temperatur vermieden wird, und die Zusammensetzung der Reactionsgleichung

$$2\,C_5H_4O_2 + C_6H_6O_3 - H_2O = C_{16}H_{12}O_6 \qquad (II)$$

entsprechend, hebt aber hervor, dass die Annahme der Formel $C_{16}H_{12}O_6$ mit Rücksicht auf die erhaltenen Mengen des Condensationsproductes ausgeschlossen sei. Die Analyse des Pyrogallol-Furfurol-Condensats hat ihm für C und H Werthe geliefert, welche von denen, welche Hotter angibt, erheblich abweichen. Councler glaubt, dass trotz der abweichenden Analysenergebnisse die Condensation primär doch nach Schema (I) verlaufe, dass aber hinterher irgend eine Veränderung des gebildeten Körpers eintrete.

Auf die Arbeit von Councler soll im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung noch näher eingegangen werden.

Sowohl die Publication von Hotter, als auch die von Councler sind erst im Herbste 1894 zu unserer Kenntniss

[1] Chemiker-Zeitung, 1894, Nr. 51, 966.

gelangt, zu einer Zeit, wo unsere Untersuchung bereits dem Abschlusse nahe war. Wir hatten übrigens schon im Juni 1894, zur Zeit der Veröffentlichung der Councler'schen Arbeit, diese überholt gehabt.

Wenn auch die meisten stärkeren Mineralsäuren bei genügender Concentration ihrer wässerigen Lösungen im Stande sind, bei Kochhitze Pentosen und Pentosane in Furfurol überzuführen, so gelingt dies nach de Chalmot und Tollens,[1] wenn auch keineswegs ganz vollkommen, noch am besten durch Destillation mit HCl vom specifischen Gewichte 1·06 unter Einhaltung gewisser a. a. O. genauer festgestellter Bedingungen. Dabei wird das Furfurol als ein circa 12% HCl enthaltendes, wässeriges Destillat gewonnen. Da wir unsere Condensationsversuche von vorneherein mit der Absicht unternahmen, auf dieselben wenn möglich eine Methode zur Bestimmung des aus Pentosen und Pentosanen abgespaltenen Furfurols zu gründen, so war die Anwendung von 12% HCl als Condensationsmittel a priori gegeben. Alle Reactionsflüssigkeiten, aus denen wir Phloroglucin-Furfurolcondensate isolirten, enthielten — auch wenn wir dies nicht besonders angeben sollten — 12% HCl.

Als für unsere Zwecke geeignetstes Phenol erschien uns in Folge gelegentlicher früherer Beobachtungen des Einen von uns vor Allem das Phloroglucin. Doch haben wir nicht versäumt — wenn auch bloss oberflächlich — andere uns gerade leicht zugängliche Phenole auf ihre Fähigkeit, sich durch HCl mit Furfurol zu condensiren, zu prüfen.

Am wenigsten — richtiger fast gar nicht — condensationsfähig mittelst 12% HCl in der Kälte erwies sich das *o*.Nitrophenol, dann folgen als schwierig condensirbar: Hydrochinon und β-Naphtol,[2] hierauf mit zunehmender Condensationsfähigkeit: Brenzcatechin, *o*.Kreosol, Phenol, α-Naphtol, Pyrogallol, sodann als ziemlich leicht, zum Theil sogar sehr leicht

---

[1] Ber. d. d. chem. G. *24*, 694.

[2] Vergl. Claisen, Ann. d. Ch. *237*, 272.

der Condensation verfallend: Diresorcin, Resorcin, Orcin. Keines von diesen Phenolen condensirt sich mit Furfurol auch nur annähernd so leicht, wie das Phloroglucin.

Wir haben daher vorerst bloss die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin einem eingehenderen Studium unterworfen, behalten uns jedoch vor, gelegentlich auf das eine oder das andere der oben angeführten Phenole wieder zurückzukommen.

Da auch, namentlich in der Wärme, Diresorcin durch Salzsäure mit Furfurol — unter Bildung eines schwarzen Productes — condensirt wird, das käufliche fast ausschliesslich nach dem Barth'schen Verfahren aus Resorcin dargestellte Phloroglucin aber immer Diresorcin in beträchtlicher Menge enthält, haben wir uns zu unseren Versuchen ausschliesslich eines Phloroglucins bedient, welches wir aus dem von E. Merck in Darmstadt bezogenen Handelspräparate nach dem vortrefflichen Verfahren von Skraup[1] rein und namentlich vollkommen frei von Diresorcin dargestellt haben. Wir haben die Verbindung immer in Form einer $^1/_{20}$-normalen wässerigen Lösung verwendet. Diese Lösungen wurden, da sie sich nach längerer Zeit unter Schimmelbildung zersetzen und sich, besonders wenn sie nicht vor Einwirkung des Lichtes geschützt wurden, dunkler färbten, alle 2—3 Wochen frisch bereitet. Wo es auf die genaue Kenntniss des Gehaltes der Phloroglucinlösungen ankam, wurde derselbe durch Abdampfen gemessener Mengen derselben und Wägen des bei 100° C. getrockneten Rückstandes als wasserfreies Phloroglucin bestimmt.

Das Furfurol haben wir theils von Kahlbaum, theils von Merck als reines Präparat bezogen, vor der Verwendung noch durch Destillation gereinigt und nur die constant siedende Hauptfraction für die weitere Verwendung theils in Glasröhrchen, theils in vor der Füllung gewogene Glaskügelchen eingeschmolzen zurückgestellt. Der Aldehyd wurde theils von Versuch zu Versuch gewogen, theils für die grösseren Versuchsreihen in mit Kohlendioxyd gesättigtem Wasser zu genau

[1] Monatshefte für Chemie, X, 721—725.

$^1/_{10}$-normalen Lösungen gelöst, welche nur frisch bereitet in Verwendung kamen.

Bringt man wässerige Furfurol- und Phloroglucinlösungen, welche 12% HCl enthalten, zusammen, so bemerkt man sofort bei Anwendung verdünnterer Solutionen eine intensive, rein gelbe, bei Anwendung concentrirterer Lösungen eine rothgelbe Färbung. Nach Secunden oder selbst nach Bruchtheilen von Secunden beginnt sich die Flüssigkeit gegen grün hin zu verfärben, nimmt dann einen näher an Smaragd- als Olivengrün liegenden Farbenton an, trübt sich hierauf und scheidet einen grünen Niederschlag ab, der bei längerem Verweilen in der Reactionsflüssigkeit fast rein schwarz wird. Je grösser die Concentration der Furfurol- und Phloroglucinlösungen ist, je grösser der Salzsäuregehalt und je höher die Temperatur der Reactionsmasse, umso rascher verlaufen die einzelnen Phasen dieser Erscheinung. Man kann es dahin bringen, dass sich der schwarze Niederschlag fast augenblicklich bildet. In der Färbung und im Aussehen der Fällungen ist ein Unterschied wahrnehmbar, je nachdem man einen mässigen oder einen grossen Überschuss von Phloroglucin anwendet. In letzterem Falle sind sie schliesslich violettschwarz und pulverig, in ersterem, sowie auch bei Anwendungen eines Überschusses von Furfurol grünschwarz und grossflockig. Stets werden sie bei anhaltendem Waschen mit kaltem Wasser braun bis braunschwarz, bei nachfolgendem Trocknen rein braun, und zwar dunkelbraun bei überschüssigem Phloroglucin, heller bei überschüssigem Furfurol.

Ausser bei Vermeidung eines excessiven Phloroglucinüberschusses ist das Condensationsproduct in Wasser so gut wie unlöslich, anderenfalls laufen die ersten Waschwässer grünlichschwarz gefärbt ab, die späteren farblos. Beim nachfolgenden Waschen mit Alkohol erhält man anfangs bräunliche, später vollkommen farblose Filtrate, falls Phloroglucin vorwaltet; bei überwiegendem Furfurol ist jedoch sowohl das erste Waschwasser, als auch der erste Waschalkohol bereits farblos. Wird der Niederschlag nicht mit Wasser, sondern gar nicht oder mit 12%iger Salzsäure gewaschen und dann auf der Thonplatte

an der Luft getrocknet, so hat er das Aussehen von gefälltem und getrocknetem Kupfersulfid und enthält lufttrocken eine ansehnliche Menge von Chlor, welches selbst an kaltes Wasser leicht, aber anscheinend nicht vollständig als HCl abgegeben wird.

Solche chlorhaltige Producte erwiesen sich selbst nach mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum über gebranntem Kalk nicht chlorfrei. Über den Chlorgehalt, sowie über die Zusammensetzung der Condensationsproducte soll in einer nachfolgenden Abhandlung berichtet werden.

Die Gelb- beziehungsweise Grünfärbung und selbst das Auftreten eines deutlich wahrnehmbaren Niederschlages war noch beim Zusammenbringen äusserst geringer Mengen von Furfurol mit Phloroglucin und Salzsäure zu beobachten. Über die Empfindlichkeit der Reaction und die bei Anwendung abgestufter Furfurolmengen auftretenden, direct wahrnehmbaren Erscheinungen gibt die nachfolgend registrirte I. Versuchsreihe Aufschluss. Wir gingen hiebei von einer genau $^1/_{10}$-normalen, wässerigen Furfurollösung aus, aus welcher durch Zusatz der entsprechenden Volumina 36- und 12% iger Salzsäure verdünntere Lösungen von den in der Tabelle verzeichneten Concentrationen und einem constanten Gehalte an 12% HCl hergestellt wurden. Von diesen Lösungen wurden bei jedem Versuche 5 cm^3 mit einigen Tropfen einer concentrirteren wässerigen Phloroglucinlösung, welche gleichfalls 12% HCl enthielt, versetzt.

Die nachstehenden Proben wurden sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur angestellt. Neben jedem der Versuche wurde auch ein Parallelversuch unter mässiger Erwärmung durchgeführt. In allen Fällen, in welchen die Umsetzung in Folge starker Verdünnung der Furfurollösungen in der Kälte bereits langsamer verlief, wurde hiedurch der Eintritt der charakteristischen Erscheinungen — Färbung, beziehungsweise Niederschlagsbildung — bedeutend beschleunigt. Nur im letzten Falle — bei Anwendung von 0·000005 g Furfurol — wurde die Reaction auch durch die höhere Temperatur nicht deutlicher.

Die ganze Versuchsreihe wurde übrigens mit genau gleichem Erfolge wiederholt.

I. Versuchsreihe.

Die verwendeten 5 cm^3 Lösung enthielten Furfurol g	Nach Zusatz von Phloroglucin zu beobachtende Veränderungen
0·005	Sofortige citronengelbe Färbung, rasch ergrünend; nach 1 Minute Trübung, welche innerhalb 10 Minuten sich als grünschwarzer, flockiger Niederschlag absetzt.
0·001	Sofortige Gelbfärbung, innerhalb 2 Minuten ergrünend; nach 5 Minuten trübe, nach weiteren 5 Minuten schwarzgrüner Niederschlag.
0·0005 0·00025 0·00012	Anfangserscheinungen wie vorher; innerhalb 10 Minuten Trübung; der Niederschlag dunkelt beim Stehen nach.
0·00005	Die Trübung nach vorheriger Gelb- und Grünfärbung ist nach 20 Minuten bemerkbar.
0·000025	Nach 15 Minuten deutliche Grünfärbung, nach längerem Stehen dunkle Fällung.
0·00001	Die nach längerem Stehen eingetretene Grünfärbung ist beim Hindurchsehen in der Richtung der Eprouvettenaxe gegen weissen Untergrund noch vollkommen deutlich wahrnehmbar.
0·000005	Nach längerem Stehen ist nur mehr eine leise gelbgrüne Färbung wahrzunehmen.

Die Bildung auffallend gefärbter Condensationsproducte mit Phloroglucin kann demnach zum scharfen qualitativen Nachweise selbst minimaler Mengen von Furfurol benützt werden. Die Reaction wird jedoch, wie wir uns überzeugt haben, trotz ihrer hohen Empfindlichkeit von der bekannten Anilin- oder Xylidinacetatprobe, falls diese richtig angestellt wird, übertroffen. Hingegen kann sie zur Unterscheidung des aus Methylpentosen, glucosidartigen Verbindungen der Methylpentosen und möglicherweise existirenden Methylpentosanen entstehenden Methylfurfurols von Furfurol verwendet werden. Während das bekannte Methylfurfurol (aus Rhamnose, Fucose oder Chinovose) mit Anilin- oder Xylidinacetat eine dem Furfurol

sehr ähnliche, nur etwas gelbere Färbung gibt, also dadurch von Furfurol nicht oder nicht sicher unterschieden werden kann, ist das Methylfurfurol mit dem Phloroglucin viel schwieriger condensirbar und liefert namentlich kein dunkelgefärbtes Condensationsproduct.

Wir haben in dieser Richtung bis nun allerdings bloss einen einzigen qualitativen Versuch mit dem Methylfurfurol der Rhamnose angestellt, würden jedoch — so auffallend war im Vergleiche zum Furfurol der Unterschied — nicht anstehen, eine Substanz, welche mit Anilinacetat eine gelbrothe Färbung liefert, durch Phloroglucin jedoch nicht in grüne oder grünschwarze Condensationsproducte übergeführt wird, als $\alpha.\alpha'$ Methylfurfurol anzusprechen. Auf das Verhalten des Methylfurfurols gegen Phloroglucin soll übrigens zu gelegener Zeit noch zurückgekommen werden.

Wir gehen nun zu den quantitativen Versuchen über, welche angestellt wurden, um zu sehen, ob und unter welchen Bedingungen die Gewichtsmengen der abgeschiedenen unlöslichen Condensationsproducte den vor der Fällung vorhanden gewesenen Furfurolmengen proportional seien und welchen Verlauf die Condensation überhaupt nehme.

Bei der zunächst zu betrachtenden II. Versuchsreihe wurde den abgemessenen Mengen $^1/_{10}$-normaler Furfurollösung die in der nachfolgenden Tabelle verzeichneten Mengen $^1/_{20}$-normaler Phloroglucinlösung, sodann soviel 36% HCl hinzugefügt, dass der Gehalt der Reactionsmasse an HCl 12% betrug und in Stöpselflaschen meist 40—48, mitunter auch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der bis dahin ausgefallene schwarze Niederschlag wurde auf gewogenen Asbestfiltern an der Pumpe abgesaugt, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction[1] im Waschwasser gewaschen,

[1] Damals war uns noch unbekannt, dass die Condensationsproducte neben Cl, welches an Wasser leicht abgegeben wird, auch solches enthalten, welches fester gebunden ist. Diese Beobachtung haben wir erst vor kurzer Zeit gemacht. Councler hat den Chlorgehalt der Condensationsproducte übersehen.

bei 100—110° in einem gewöhnlichen Trockenschranke bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und gewogen.

Der Asbest war vorher mittelst concentrirter HCl gereinigt worden. Die Filterröhren wurden stets mit den zugehörigen Glasstöpseln verschlossen gewogen, da sowohl der von uns verwendete, mit HCl behandelte Asbest, noch mehr aber die getrockneten Condensationsproducte sich als derart hygroskopisch erwiesen, dass sie ohne die erwähnte Vorsichtsmassregel auf der Wage an Gewicht zunahmen. Die ersten Filtrate der Niederschläge wurden durch Zusatz von Furfurol-, beziehungsweise Phloroglucinlösungen auf die Gegenwart von Phloroglucin, beziehungsweise Furfurol geprüft.

II. Versuchsreihe.

(V_F = Kubikcentimeter einer $^1/_{10}$-normalen Furfurollösung; V_{Phl} = Kubikcentimeter $^1{}_{20}$-normaler Phloroglucinlösung; V_{HCl} = Kubikcentimeter 36%-iger Salzsäure; P_F = Gewicht des Furfurols in Grammen; P_{Phl} = Gewicht des Phloroglucins in Grammen; Q = Gewichtsverhältniss zwischen Furfurol und Phloroglucin, ausgedrückt in Moleculargewichten; Phl = Phloroglucin; F = Furfurol; P_{Pr} = Gewicht des Productes in Grammen.

Nr. des Versuchs	V_F	V_{Phl}	V_{HCl}	P_F	P_{Phl}	Q	P_{Pr}	$P_{Pr}:P_F$	$P_{Pr}:P_{Phl}$	Im Filtrate nachgewiesen
1	10	40	25	0·096	0·252	1:2	0·1920	2·000		
2	15	45	30	0·144	0·283	1:1·5	0·2900	2·014		
3	5	10	7·5	0·048	0·063	1:1	0·0960	2·000		Viel Phl.
4	10	20	15	0·096	0·126	1:1	0·1900	1·979		
5	10	20	15	0·096	0·126	1:1	0·1900	1·979		
6	20	30	25	0·192	0·189	1:0·75 = 4:3	0·3430	1·786	1·815	Spuren von Phl.
7	30	40	35	0·288	0·252	1:0·67 = 3:2	0·5020	1·743	1·992	Kein Phl, kein F.
8	15	20	17·5	0·144	0·126	3:2	0·250	1·736	1·984	
9	20	20	20	0·192	0·126	2:1	0·2683		2·129	
10	15	10	12·5	0·144	0·063	3:1	0·144		2·286	
11	30	15	22·5	0·288	0·945	4:1	0·216		2·285	Viel F.
12	20	10	15	0·192	0·063	4:1	0·1525		2·421	
13	40	20	30	0·384	0·126	4:1	0·301		2·381	
14	60	30	45	0·576	0·189	4:1	0·456		2·413	

Die II. Versuchsreihe gestattet bereits eine Anzahl von wichtigen Schlüssen bezüglich des Verlaufes der Condensation.

Für je 1 Moleculargewicht Furfurol tritt weniger als 1 Moleculargewicht Phloroglucin in Reaction.

Die Condensation verläuft daher bestimmt nicht, wie Councler annimmt, nach der älteren[1] v. Baeyer'schen Regel, derzufolge andere Aldehyde sich mit Phenolen nach dem Schema

2 Mol. Aldehyd + 2 Mol. Phenol = 1 Mol. Condensat + 1 Mol. H_2O

verbinden.

Diese Schlussfolgerung ist ganz unabhängig von den beobachteten Gewichten und der Zusammensetzung der Condensationsproducte. Sie stützt sich lediglich auf die Feststellung einer mehr als bloss deutlichen Phloroglucinreaction in den Filtraten der Niederschläge bei den Versuchen Nr. 3 bis 5.

Die von Councler ausgesprochene Ansicht, dass die von der v. Baeyer'schen Condensationsgleichung geforderte Niederschlagsmenge $2 \cdot 2187\,g$ für je $1\,g$ Furfurol bloss darum niemals erreicht werde, weil das Condensationsproduct in Wasser merklich löslich sei, entspricht dem wirklichen Sachverhalte demnach nicht. Dabei soll nicht in Abrede gestellt werden, dass die wässerigen Filtrate bis zu einem gewissen Grade tingirt ablaufen, und zwar umsomehr, je grösser der Phloroglucinüberschuss war, und dass diese Färbung durch in Lösung gegangene Antheile der gebildeten Condensationsproducte bewirkt wird. Wie gering jedoch die gelösten Mengen sind, ergibt sich aus unserer I. Versuchsreihe. Wir finden dort, dass nach längerem Stehen sich noch ein Condensationsproduct ausscheidet, wenn in etwas mehr als 5 cm^3 der Reactionsflüssigkeit $0 \cdot 000025\,g$ Furfurol enthalten sind; daraus ergibt sich, dass in 500 cm^3 des wässerigen Filtrates — und man erhält ja

[1] Selbstverständlich sind auch Condensationsgleichungen wie:

1 Mol. Aldehyd + 2 Mol. Phenol = 1 Mol. Condensat + H_2O,

2 Mol. Aldehyd + 2 Mol. Phenol = 1 Mol. Condensat + $2H_2O$,

welche später von v. Baeyer und seinen Schülern, ferner von Etti, Claus und Trainer, Michael, Claisen, Causse und endlich von Russanow und Anderen für eine Anzahl von Aldehyden und Phenolen bei Einhaltung bestimmter Bedingungen als giltig erkannt wurden, hier ausgeschlossen.

in der Regel bei Weitem weniger — höchstens eine 0·0025 *g* Furfurol entsprechende Menge der Condensationsproducte, die nicht ganz 0·005 *g*, gelöst sein könnten. Man würde demnach — falls man die beobachteten Abweichungen bloss auf die Löslichkeit der Condensationsproducte zurückführen wollte — für 0·1 *g* Furfurol bei Annahme der v. Bayer'schen Regel von der erwarteten 0·2219 *g* des Niederschlages 0·216 *g* finden müssen. Councler erhielt jedoch aus 0·1 *g* Furfurol im Mittel bloss 0·212 *g* des Productes. Diese Differenz ist mindestens doppelt so gross, als sie nach unseren Versuchen sein könnte, falls sie bloss durch die Löslichkeit der Condensate in Wasser verursacht wäre. Wir selbst erhielten jedoch noch beträchtlich geringere Werthe als Councler. Das Mittel aus den Versuchen Nr. 1 bis 5 ergibt für je 1 Theil Furfurol 1·994 Theile des an Luft getrockneten Niederschlages.

Dabei fanden wir bei mässig vorwaltendem Phloroglucin keineswegs, wie dies bei Councler der Fall ist, eine irgendwie beträchtlichere und von der absoluten Menge des Niederschlages abhängige Variation des Gewichtsverhältnisses zwischen Furfurol und Condensationsproduct.

Die Abweichungen zwischen den von uns in der II. Versuchsreihe und den von Councler ermittelten Werthen, sowie die auch von ihm selbst wahrgenommene Inconstanz der seinigen können wir uns nur durch die Annahme erklären, dass das von diesem Forscher verwendete Phloroglucin Diresorcin enthalten habe.[1]

---

[1] Herr Councler hat uns brieflich mitgetheilt, dass das von ihm verwendete Merck'sche Phloroglucin von ihm zwar nicht besonders gereinigt, jedoch auf Grund einer vorgenommenen Prüfung für rein gehalten worden sei. Nun hat der Eine von uns während der letzten Jahre sehr oft Gelegenheit gehabt, käufliches und speciell Merck'sches Phloroglucin auf seine Reinheit zu prüfen. Es wurde dabei ausnahmslos ein beträchtlicher Gehalt an Diresorcin constatirt. Aus dem während des abgelaufenen Jahres von Merck bezogenen Präparate konnten, wie auch vorher mehrere Male, 2% schön krystallisirtes Diresorcin isolirt werden, neben etwa 50—60% reinem Phloroglucin. Zur Erkennung des Diresorcins in Phloroglucin dient am besten die von Herzig und Zeisel (Monatshefte für Chemie, XI, 421—423) angegebene Reaction: Violettfärbung mit Acetanhydrid und conc. H_2SO_4.

Wenn wir eine gewisse minimale Löslichkeit der Condensationsproducte zugegeben haben, so wollen wir doch nur dahin verstanden sein, dass das Hauptproduct in Wasser, wie in Alkohol so gut wie unlöslich ist, dass aber daneben namentlich bei grösserem Überschusse an Phloroglucin kleine Mengen von theils in Wasser, theils in Alkohol, zum Theile auch in Alkalien löslichen Nebenproducten gebildet werden, welche die Färbungen der ersten Filtrate und Waschflüssigkeiten verursachen. Bei fortgesetztem Waschen laufen sowohl das Waschwasser, als auch der Waschalkohol vollkommen farblos ab, ein Beweis, dass der nach Entfernung der löslichen Verunreinigungen schliesslich auf dem Filter verbleibende braune Körper an sich unlöslich ist. Bei unseren ersten Versuchsreihen wurde für die Entfernung der in Alkohol löslichen Producte ebensowenig gesorgt, als dies Councler gethan hat. Später wuschen wir auch mit Alkohol und zuletzt zur Erleichterung des Trocknens mit Äther, welcher jedoch absolut nichts von dem Körper löst.

Im Verlaufe unserer Untersuchung sind wir zur Erkenntniss gelangt, dass das Furfurol-Phloroglucin-Condensat beim Trocknen in Luft in Folge von Oxydation bis über 3% seiner Trockensubstanz zunimmt.

Wird dies bei den Versuchen Nr. 1 bis 5 unserer II. Versuchsreihe berücksichtigt, so entfernen sich die wahren Gewichte der unlöslichen Condensationsproducte noch etwas weiter von den durch die von v. Baeyer's Regel geforderten.

Sehr auffallend ist das Ergebniss der Versuche Nr. 6 und 7. In Versuch Nr. 7 fällen sich die verwendeten 3 Moleculargewichte Furfurol und 2 Moleculargewichte Phloroglucin gegenseitig vollständig aus. Nimmt man — was ja a priori am nächsten läge — an, dass auch im Falle 6 für je 3 Molecular gewichte Furfurol 2 Moleculargewichte Phloroglucin in die Reaction eintreten, so sollte das Filtrat jene Menge überschüssigen Phloroglucins enthalten, welche sich unter Zugrundelegung dieses Verhältnisses berechnet, d. i. 0·021 *g*. Eine solche Quantität Phloroglucin gäbe aber mit Furfurol einen mächtigen Niederschlag. Statt dessen zeigte uns die qualitative Probe bloss Spuren von Phloroglucin an.

Um dieser Erscheinung etwas näherzutreten, haben wir in der III. Versuchsreihe abgestufte Mengen einer $^1/_{20}$-normalen Phloroglucinlösung mit immer gleichen Mengen einer $^1/_{10}$-normalen Furfurollösung bei Gegenwart von 12% HCl 72 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und die Filtrate auf Phloroglucin und Furfurol untersucht.

III. Versuchsreihe.

Die Zeichen an den Köpfen der einzelnen Spalten haben dieselbe Bedeutung wie bei der II. Versuchsreihe. Die Werthe der letzten Spalte wurden approximativ durch Vergleichung der durch Zusatz von F., beziehungsweise von Phl. erhaltenen Niederschläge mit jenen bestimmt, welche eine bekannte Menge Phl. beziehungsweise F. unter sonst gleichen Umständen erzeugte.

Nr. des Versuches	V_F	V_{Phl}	V_{HCl}	P_F	P_{Phl}	Q	Das Filtrat enthält schätzungsweise
15	15	24	19·5	0·144	0·1512	3·75:3	0·001 *g* Phl
16	15	22·5	18·5	0·144	0·1418	4:3	0·0005 »
17	15	21	18	0·144	0·1323	4·28:3	0·0002 »
18	15	20	17·5	0·144	0·126	3:2 = 4·5:3	kein Phl, kein F
19	15	19	17	0·144	0·1207	4·73:3	minim. Sp. F
20	15	18	16·5	0·144	0·1144	5:3	0·001 *g* F
21	15	17	16	0·144	0·1081	5·3:3	0·005 »
22	15	16	15·5	0·144	0·1018	5·6:3	0·01 »

Das Ergebniss dieser Versuchsreihe lässt sich etwa folgendermassen zusammenfassen: Unter dem Einflusse der Salzsäure vermögen, wenn von keiner der Componenten ein Überschuss vorhanden ist, 3 Moleküle Furfurol mit 2 Molekülen Phloroglucin zusammenzutreten. Ist über dieses Verhältniss hinaus ein Überschuss von Phloroglucin, beziehungsweise von Furfurol angewendet worden, so tritt sowohl dieses als auch jenes theilweise in die Reaction ein. Das Intervall, innerhalb dessen dies relativ leicht geschieht, scheint auf der einen Seite

etwa durch das moleculare Verhältniss $5C_5H_4O_2 : 3C_6H_6O_3$ begrenzt zu werden, anderseits mit dem Verhältnisse $3 \cdot 75 C_5H_4O_2 : 3C_6H_6O_3$ noch nicht abzuschneiden. Eine ganz scharfe Grenze dürfte nach beiden Seiten hin vielleicht gar nicht vorhanden sein.

Der chemische Vorgang bei variirenden Gewichtsverhältnissen des Furfurols und Phloroglucins stellt sich demnach bereits jetzt als ein recht verwickelter heraus.

Wir möchten vorläufig aus der II. Versuchsreihe keine weiteren Schlussfolgerungen ziehen, weil sich ergeben hat, dass die dort ermittelten Gewichtsmengen der Producte und die von ihnen abhängigen Werthe mit gewissen, noch zu eliminirenden Fehlern behaftet sind.

Vorerst stellen die in die tabellarische Übersicht dieser Serie unter P_{Phl} eingetragenen Werthe nicht die wahren Gewichte der ursprünglichen Reactionsproducte dar, sondern sind in Folge einer beim Trocknen der Niederschläge in Luft eingetretenen und von uns nachgewiesenen Oxydation merklich grösser, als bei thunlichster Verhinderung der Sauerstoffaufnahme.

Ferner enthalten die gewogenen Niederschläge der II. Reihe neben den auch in Alkohol unlöslichen Hauptproducten eine zwar nicht grosse, aber immerhin nicht zu vernachlässigende Menge von in alkoholische Lösung übergehenden Nebenproducten. Es schien uns rationeller, weitere Consequenzen bloss aus den Gewichten der mittelst Alkohol gereinigten Condensationsproducte abzuleiten. Wir haben daher unter Berücksichtigung beider Umstände eine umfassende neue Versuchsreihe ausgeführt, welche weiter unten wiedergegeben und erörtert wird.

Die ersten Anhaltspunkte für die Vermuthung, dass sich die Condensationsproducte beim Trocknen in Luft merklich oxydiren, ergaben die Elementaranalysen derselben, welche unter Versuch Nr. 20 mitgetheilt sind.

Versuch Nr. 20. 60 *cm*³ einer $^1/_5$-normalen Furfurollösung wurden mit 30 *cm*³ 36%-iger Salzsäure versetzt und mit einer Mischung von 300 *cm*³ einer $^1/_{20}$-normalen Phloroglucinlösung und 150 *cm*³ 36%-iger Salzsäure zusammengebracht. Nach

24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der entstandene fast schwarze Niederschlag auf einen Papierfilter abgesaugt, anfangs mit Wasser und nach Verschwinden der Chlorreaction aus dem Waschwasser mit Alkohol gewaschen. Das erste Filtrat war farblos und zeigte die Phloroglucinreaction. Das erste Waschwasser lief hellgrün, der erste Waschalkohol braun ab. Die später ablaufenden Waschflüssigkeiten waren farblos. Der Niederschlag wurde auf eine Thonplatte gebracht und darauf belassen, bis die Substanz anscheinend trocken war.

Zwei Proben des Productes kamen, bei 100° in Luft zur Gewichtsconstanz gebracht, zur Analyse. Die Verbrennung dieser Substanz wurde in beiderseits offenem Rohre mit gekörntem Bleichromat und vorgelegtem Silber anfangs im Luft-, später im Sauerstoffstrome durchgeführt und im Luftstrome beendigt.

I. 0·2524 *g* der bei 100° in Luft getrockneten Substanz lieferten 0·5775 *g* CO_2 und 0·0815 *g* H_2O.

II. 0·3035 *g* der bei 100° in Luft getrockneten Substanz lieferten 0·6960 *g* CO_2 und 0·1075 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Im Mittel
	I.	II.	
C	62·40	62·54	62·47
H	3·58	3·93	3·75
O	—	—	33·78

Der Rest der lufttrockenen Substanz, über 1 *g*, wurde behufs weiterer Reinigung durch mehrere Stunden mit Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht und heiss filtrirt. Der Alkohol hatte sich kaum merklich gefärbt und hinterliess nach dem Verdampfen einen unwägbar geringen Rückstand. Die Zusammensetzung des so behandelten Productes hatte sich nur unwesentlich geändert, wie aus den Analysen III und IV zu ersehen.

III. 0·2594 *g* bei 100° C. in Luft getrockneter Substanz lieferten 0·5900 *g* CO_2 und 0·0798 *g* H_2O.

IV. 0·2563 *g* bei 100° C. in Luft getrockneter Substanz lieferten 0·5840 *g* CO_2 und 0·0794 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Im Mittel
	III.	IV.	
C	62·03	62·14	62·08
H	3·41	3·44	3·42
O	—	—	34·50

Die nähere Betrachtung der procentischen Zusammensetzung der Substanz ergibt sofort, dass dieselbe nicht durch die blosse Entziehung der Elemente des Wassers aus Furfurol und Phloroglucin entstanden sein kann. Denn da diese Muttersubstanzen H und O in demselben Gewichtsverhältnisse enthalten wie das Wasser, müsste dies auch bei einem gemischten Anhydride beider der Fall sein. In den aus den Analysen I und II abgeleiteten Mittelzahlen verhalten sich die Gewichte von H und O jedoch nicht wie 1 : 8, sondern wie 1 : 9 und in den Mittelzahlen von III und IV sogar wie 1 : 10.

Das Nächstliegende war, anzunehmen, dass das primär unzweifelhaft entstandene Condensationsproduct bevor es zur Analyse gelangte, Sauerstoff aufgenommen habe.[1]

Als wir Furfurol- und Phloroglucinlösung mit Salzsäure über Quecksilber bei Gegenwart eines gemessenen Volums Sauerstoff zusammenbrachten, trat die Reaction wie gewöhnlich ein; der Sauerstoff über der Reactionsmasse zeigt während mehrtägigen Stehens trotz wiederholten Schüttelns keine Verminderung. Somit war eine Aufnahme von Sauerstoff während der Bildung des Productes, wie überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens innerhalb kürzerer Zeiträume ausgeschlossen.

Hingegen zeigt der nachfolgende Versuch Nr. 21, dass das Product, wenn man es im Wasserstoffstrome getrocknet hat, beim nachfolgenden Erhitzen in Luft eine deutliche Gewichts-

[1] Das Präparat war in unseren Notizen als chlorfrei bezeichnet. In der Folge fanden wir in analog dargestellten Producten mitunter zwar recht wenig, aber doch immer Chlor. Wir müssen daher annehmen, dass trotz der erwähnten Aufschreibung auch dieses Präparat Chlor — vielleicht nur in geringer Menge — enthalten habe, welches den Sauerstoffgehalt der Substanz entsprechend grösser erscheinen liess, als er in Wirklichkeit war. Da sich jedoch die Oxydabilität des Productes anderweitig nachweisen liess, ist dieser vermuthliche Irrthum von keiner weiteren Bedeutung.

zunahme erfährt, die doch wohl nur durch die Aufnahme von Sauerstoff hervorgerufen sein kann.

Versuch Nr. 21. 0·1787 *g* Furfurol, gelöst in 100 *cm*³ 12%-iger Salzsäure, wurden mit 0·3150 *g* Phloroglucin, gelöst in 80 *cm*³ 12%-iger Salzsäure, zusammengebracht (oder 1 Moleculargewicht Furfurol auf je $1^1/_3$ Moleculargewicht Phloroglucin), 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, auf gewogenem Asbestfilter abgesaugt, gründlich mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, innerhalb einer Glasröhre in einem Strome reinen und trockenen Wasserstoffs mittelst eines Luftbades auf 100—110° C. bis zur Gewichtsconstanz erhitzt und schliesslich im Luftstrome auf derselben Temperatur gehalten, bis keine weitere Gewichtsveränderung zu bemerken war.

Das Product wog:

In H bis zur Gewichtsconstanz getrocknet .....0·3353 *g*,
in Luft bis zur Gewichtsconstanz weiter erhitzt .....0·3462 *g*,
hat daher durch Oxydation an Gewicht zugenommen
um .....0·0109 *g* = 3·25%.

Die durch Aufnahme des freien Sauerstoffes bewirkte Gewichtszunahme ist jedoch von Fall zu Fall nicht gleich. Sie betrug in den Versuchen Nr. 28, 31 und 32 der V. Versuchsreihe, wo sie gleichfalls ermittelt wurde, in derselben Reihenfolge 1·87, 2·57 und 2·35%. Hiezu muss allerdings bemerkt werden, dass bloss das Product des Versuches Nr. 28 mit dem Producte des Versuches Nr. 21, weil gleichfalls bei vorwaltendem Phloroglucin entstanden, direct vergleichbar ist.

Die Oxydation des Condensationsproductes findet jedoch nicht bloss bei höherer Temperatur, sondern — entsprechend langsamer, d. h. im Verlaufe von Monaten — auch bei gewöhnlicher Temperatur statt. Wir kommen auf diesen Punkt noch später im Verlaufe einer zweiten Abhandlung zurück.

Wie sehr die Condensationsproducte, welche hier in Rede stehen, geneigt sind, sich zu oxydiren, zeigt auch die nachstehend registrirte IV. Versuchsreihe. Hier wurden Furfurol und Phloroglucin, letzteres im Überschusse, in gleichen Gewichtsverhältnissen bei Gegenwart von 12% HCl zur Wechselwirkung gebracht, und zwar bei Nr. 22 und 24 unter Zusatz

von Eisenchlorid, bei Nr. 23 und 25 ohne diesen. Bei Nr. 22 und 23 blieben die Reactionsmassen $^1/_2$ Stunde der gewöhnlichen Temperatur, sodann 2 Stunden im Wasserbade einer Temperatur von 70—80° C., bei Nr. 24 und 25 durch 24 Stunden der Zimmertemperatur ausgesetzt.

Die Producte sämmtlicher 4 Versuche wurden mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Wasserstoffstrome bei 100—110° C. getrocknet. Die unter Zusatz von Eisenchlorid gewonnenen Niederschläge wurden dann noch in Luft mehrere Stunden hindurch auf 100—110° C. erhitzt, wobei sie keine Gewichtszunahme zeigten und schliesslich ein Theil derselben in der Platinschale verbrannt, wobei sie sich als vollkommen aschefrei erwiesen.

IV. Versuchsreihe.

V_{Fe} = Volum von 10%-iger Eisenchloridlösung; die übrigen Abkürzungen haben die bereits bekannte Bedeutung.

Nr.	V_F	V_{Phl}	V_{Fe}	V_{HCl}	P_F	P_{Phl}	P_{Pr}	Differenz in g	Differenz in %
22	13	30	15	29	0·1248	0·189	0·278	0·043	18·3
23	13	30	—	22	0·1248	0·189	0·235		
24	13	30	15	29	0·1248	0·189	0·264	0·024	10·0
25	13	30	—	22	0·1248	0·189	0·240		

Es zeigt sich somit, dass bei Gegenwart eines schwach oxydirenden Agens, wie es das Eisenchlorid ist, mehr an Condensationsproduct erhalten wird, als ohne Oxydationsmittel. Wir fassen dies als Folge einer schon in der Reactionsflüssigkeit durch das Eisenchlorid bewirkten Oxydation auf. Diese geht begreiflicherweise in der Hitze weiter als in der Kälte und selbst bei gewöhnlicher Temperatur weiter als durch den Luftsauerstoff in der Wärme. Es ist daher verständlich, dass diese bereits verhältnissmässig stark oxydirten Producte beim Erhitzen in Luft keine weitere Gewichtszunahme mehr erfahren.

$P_{Phl}-\frac{3\cdot126}{5\cdot96}P_F$	P_{Alk}
0·907	0·05
0·529	0·039
0·529	0·038
0·339	0·020
0·075	0·007
0·056	0·010
0·052	0·003

waltendem Furfurol aus Phloro-
eine wägbaren Substanzmengen
Proportionalität zwischen über-
löslichen Nebenproducten, welche
vorgetreten wäre, wenn wir den
n Atmosphäre verdampft und den
die unlöslichen Hauptproducte
or etwaiger Oxydation geschützt
hung wachrufen, dass dieselben aus-
roglucin durch die Wirkung der Salz-
Unseres Wissens wird aber Phloro-
säure zu Phloroglucid condensirt.[1] Die
, braune, amorphe, leicht zerreibliche
ch jedoch im Gegensatze zu diesem zum
Theile als in Alkalien unlöslich und die
welche ins braungefärbte, alkalische Filtrat
durchaus nicht krystallinisch, sondern in Form
rauner Flocken gefällt. Dieser Versuch wurde
der in Alkohol löslichen Körper an-
elnen Versuchen abgefallen waren.
merhin nebensächliche Frage, ob

V. Versuchsreihe.

(P^{H}_{Pr} = Gewicht des in H, P^{L}_{Pr} = Gewicht des in Luft getrockneten Productes; $P^{H}_{Pr} : P_F$ = Menge des unoxydirten Productes für je 1 *g* Furfurol; $P^{H}_{Pr} : P_{Phl}$ = Menge des unoxydirten Productes für je 1 *g* Phloroglucin; die übrigen Zeichen haben die bereits bekannte Bedeutung).

Nr.	V_F	V_{Phl}	V_{HCl}	P_F	P_{Phl}	Q	P^{H}_{Pr}	P^{L}_{Pr}	P_{Alk}	$P^{H}_{Pr} : P_F$	$P^{H}_{Pr} : P_{Phl}$
26	15	90	52·5	0·144	0·567	1:3	0·2745		0·025	1·906	
27	10	40	25	0·096	0·252	1·5:3	0·1805		0·013	1·880	
28	25	100	62·5	0·240	0·630	1·5:3	0 4545	0·4630	0·029	1·892	
29	15	45	30	0·144	0·283	2:3	0·274		0·010	1·902	
15	25	40	32·5	0·240	0·252	3·75:3	0·435		0·006	1·812	
30	20	30	25	0·192	0·189	4:3	0·3435		0·007	1·788	1·812
31	30	40	35	0·288	0·252	4·5:3	0·4855	0·4961	0·003	1·686	1·927
32	20	20	20	0·192	0·126	6:3	0·2545	0·2605	0		2·020
33	15	10	17·5	0·144	0·063	9:3	0·129		0		2·047
34	30	15	22·5	0·288	0·0945	12:3	0·196		0		2·074

Überschuss von Furfurol angewendet wurde, nebenher auch durch die Entfernung der in Alkohol löslichen Nebenproducte vor der Wägung. Die Menge dieser nebenher entstehenden Körper steigt, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, mit dem über das Verhältniss 5 Mol. Furfurol : 3 Mol. Phloroglucin angewandten Überschusse des Phenols. Nur Nr. 30 macht hievon eine Ausnahme. Die Zahlen in den mit P_{Phl} und P_{Alk} überschriebenen Spalten sind aus den gleichnumerirten Versuchen der V. Versuchsreihe für $P_F = 0{\cdot}288$ umgerechnet.

Wahrscheinlich würde dieser in Alkohol lösliche Antheil der Reactionsproducte bei genauer Einhaltung des zuletzt genannten molecularen Gewichtsverhältnisses der Muttersubstanzen gar nicht mehr auftreten. Sicher ist, dass die Nieder-

Nr. des Versuches	P_F	P_{Phl}	$P_{Phl} - \frac{3 \cdot 126}{5 \cdot 96} P_F$	P_{Alk}
26	0·288	1·134	0·907	0·05
27	0·288	0·756	0·529	0·039
28	0·288	0·756	0·529	0·038
29	0·288	0·566	0·339	0·020
15	0·288	0·302	0·075	0·007
30	0·288	0·283	0·056	0·010
31	0·288	0·252	0·052	0·003

schläge, welche bei stärker vorwaltendem Furfurol aus Phloroglucin entstehen, an Alkohol keine wägbaren Substanzmengen abgeben. Diese auffallende Proportionalität zwischen überschüssigem Phloroglucin und löslichen Nebenproducten, welche vielleicht noch deutlicher hervorgetreten wäre, wenn wir den Alkohol in einer indifferenten Atmosphäre verdampft und den Rückstand gerade so wie die unlöslichen Hauptproducte während des Trocknens vor etwaiger Oxydation geschützt hätten, könnte die Vermuthung wachrufen, dass dieselben ausschliesslich aus dem Phloroglucin durch die Wirkung der Salzsäure entstanden seien. Unseres Wissens wird aber Phloroglucin durch starke Salzsäure zu Phloroglucid condensirt.[1] Die fraglichen Substanzen, braune, amorphe, leicht zerreibliche Massen, erwiesen sich jedoch im Gegensatze zu diesem zum weitaus grössten Theile als in Alkalien unlöslich und die geringfügige Menge, welche ins braungefärbte, alkalische Filtrat überging, wurde durchaus nicht krystallinisch, sondern in Form humusartiger, brauner Flocken gefällt. Dieser Versuch wurde mit der gesammten Menge der in Alkohol löslichen Körper angestellt, welche bei den einzelnen Versuchen abgefallen waren. Wir müssen vorläufig die immerhin nebensächliche Frage, ob

[1] Auch in der Kälte?

Furfurol an der Bildung dieser Nebenproducte betheiligt ist, offen lassen. Aus der Constatirung ihrer Gegenwart in den rohen Condensationsproducten und der Abhängigkeit ihrer Menge von den während der Condensation vorhandenen Phloroglucinüberschüsse, welche, falls die Reaction zur Bestimmung von Furfurol verwendet werden soll, nicht anders als variabel sein können und schliesslich der Unlöslichkeit der Hauptproducte in Alkohol folgt die unbedingte Nothwendigkeit, die rohen Condensationsproducte mit Alkohol erschöpfend zu waschen, falls man aus ihrem Gewichte auf die ursprünglich vorhanden gewesenen Furfurolmengen richtig schliessen will.

Unsere bisher angeführten grösseren Versuchsreihen hatten einen doppelten Zweck. Sie sollten einen möglichst vollständigen Einblick in den Verlauf der Condensation des Furfurols mit Phloroglucin bei möglichst wechselnden Mengenverhältnissen der beiden Verbindungen gewähren; sie sollten aber auch die Grundlage für die analytische Verwerthung der Reaction schaffen. Für die Furfurolbestimmung verwerthbar sind bloss jene Versuche der V. Reihe, bei welchen ein Überschuss von Phloroglucin angewendet worden war. Das Gewichtsverhältniss zwischen Furfurol und unlöslichem Condensationsproduct hatte sich als genügend constant erwiesen. Zur Ableitung eines richtigen Factors, mit welchem die ermittelte Niederschlagsmenge multiplicirt die zu bestimmende Furfurolquantität möglichst genau liefern soll, schienen uns die angestellten Versuche nicht zahlreich genug. Wir haben daher eine VI. Versuchsreihe unter Einhaltung eines wechselnden, jedoch mässigen Phloroglucinüberschusses ausgeführt. Das Furfurol wurde für jeden einzelnen Versuch gewogen und je nach der Menge desselben in 50 bis 100 cm^3 12%-iger Salzsäure gelöst. Das Phloroglucin wurde wie immer als $^1/_{20}$-normale Lösung angewendet und nach dessen Zusatz noch soviel 36%-ige Salzsäure hinzugefügt, dass die ganze Reactionsmasse 12% HCl enthielt. Das Reactionsgemisch blieb 40 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschenen Niederschläge wurden bei 100—120° im Wasserstoffstrome getrocknet.

Unter den in der VI. Reihe eingehaltenen Versuchsbedingungen liefert demnach 1 Theil Furfurol im Durchschnitte

VI. Versuchsreihe.

Nr. des Versuches	P_F	P_{Phl}	Q	P_{Pr}	$P_{Pr} : P_F$
35	0·0939	0·252	4 : 8·2	0·1763	1·877
36	0·1152	0·252	4 : 6·7	0·2182	1·894
37	0·138	0·252	4 : 5·5	0·2610	1·891
38	0·1787	0·315	4 : 5·4	0·3359	1·879
39	0·1855	0·315	4 : 5·2	0·3475	1·873
40	0·0768	0·126	4 : 5	0·1445	1·883
41	0·096	0·126	4 : 4	0·1822	1·898
42	0·144	0·189	4 : 4	0·272	1·882

1·885 Theile des Niederschlages mit einer maximalen Abweichung von 0·6% dieses Mittelwerthes. Aus der II. Versuchsreihe Nr. 1 bis 5 ergibt sich für je 1 Theil Furfurol im Durchschnitte 1·998 Theile des nicht mit Alkohol gewaschenen, in Luft getrockneten Niederschlages mit einer maximalen Abweichung von 0·95% dieses Mittelwerthes.

Das Verhältniss zwischen dem Gewichte des Furfurols und dem des Condensationsproductes, wie wir soeben gezeigt, nahezu constant bei mässigem Phloroglucinüberschusse, ändert sich jedoch und sein Betrag wird merklich kleiner, wenn man die Menge des Phloroglucins über eine gewisse Grenze hinaus ansteigen lässt. Dies geht ganz deutlich aus der nachstehenden Versuchsreihe hervor, bei welcher jedesmal 10 cm^3 Furfurollösung, enthaltend 0·09066 g des Aldehyds und wie gewöhnlich $^1/_{20}$-normale Phloroglucinlösung verwendet wurde. Die Niederschläge wurden auch hier wie bei allen nachfolgenden Versuchen so behandelt, wie in der VI. Versuchsreihe. Im Übrigen wurden die bereits bekannten Versuchsbedingungen eingehalten.

VII. Versuchsreihe.

Nr. des Versuches	P_F	P_{Phl}	Q	P_{Pr}	$P_{Pr} : P_F$
43	0·09066	0·3150	4 : 10·5	0·171	1·897
44	0·09066	0·4725	4 : 12·6	0·168	1·853
45	0·09066	0·5292	4 : 18·9	0·166	1·831

Diese Verminderung der Niederschlagsmengen im Verhältnisse zum Furfurol bei übermässig steigenden Phloroglucinüberschüssen steht mit der schon einmal erwähnten Beobachtung im Einklange, dass die wässerigen Filtrate so entstandener Niederschläge und namentlich ihre ersten Waschwässer immer unvergleichlich mehr gefärbt sind, als wenn zu grosser Überschuss des Phloroglucins vermieden wurde. Es entstehen neben den unlöslichen Hauptproducten in solchen Fällen demnach nicht bloss in Alkohol lösliche, in Wasser hingegen unlösliche Nebenproducte, sondern auch solche, die sich in Wasser lösen. Für die analytische Verwerthung der Reaction ist dies nicht unwichtig. Um mit der Phloroglucinmethode exacte Furfurolbestimmungen auszuführen, wird es nothwendig sein, durch einen Vorversuch approximativ die Menge Furfurol zu ermitteln, welche das Untersuchungsobject enthält, oder bei der Destillation mit Salzsäure nach Flint und Tollens liefert, um die zur richtigen Fällung nothwendige Menge Phloroglucin beiläufig berechnen zu können. Man wird nie weniger als das $1^1/_4$, nie mehr als etwa das 3-fache vom Gewichte des zu erwartenden Furfurols an Phloroglucin zu verwenden haben. Ist schon durch die Art des Objectes die Furfurolmenge innerhalb gewisser Grenzen gegeben, so entfällt natürlich der Vorversuch.

Bei den in der Kälte durchgeführten quantitativen Condensationsversuchen haben wir in der Mehrzahl der Fälle die Reactionsmasse 40 bis 48 Stunden stehen gelassen, bevor wir filtrirten. Wir haben uns jedoch überzeugt, dass bereits nach

12 Stunden dieselben Niederschlagsmengen erhalten werden, wie nach 2 Tagen. Bei weiterer Verringerung der Reactionsdauer nimmt — ceteris paribus — das Gewicht der Niederschläge merklich ab. Bei sehr langem, d. i. vieltägigem Stehen wachsen die Niederschlagsmengen, falls überschüssiges Phloroglucin vorhanden. Die oben angegebene Constante gilt daher nur für 12- bis 48-stündiges Stehenlassen der Mischung.

Den Einfluss der Zeit auf die Menge des Endproductes zeigt die VIII. Versuchsreihe, bei welcher wieder $^1/_{10}$-normale Furfurol- und $^1/_{20}$-normale Phloroglucinlösung verwendet und im Übrigen die bereits bekannten Bedingungen eingehalten wurden.

Bei den Versuchen mit dem molecularen Gewichtsverhältnisse 3 : 2 — Nr. 49, 50 und 51 — war sowohl die Furfurol-, als auch die Phloroglucinreaction im Filtrate erst nach 60-stündiger Berührung des Niederschlages mit seiner Mutterlauge vollständig verschwunden, nach 12 Stunden war noch schwache, nach $^1/_4$ Stunde noch eine sehr starke Furfurolreaction zu erhalten. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass innerhalb 60 Stunden die Menge des Niederschlages zunimmt.

VIII. Versuchsreihe.

Nr. des Versuches	P_F	P_{Phl}	Q	Reactionsdauer in Stunden	P_{Pr}	$P_{Pr} : P_F$
46	0·144	0·189	1 : 1	1	0·225	1·569
47	0·144	0·189	1 : 1	12	0·272	1·889
48	0·096	0·126	1 : 1	22×24	0·201	2·094
49	0·144	0·126	3 : 2	0·25	0·218	1·514
50	0·144	0·126	3 : 2	12	0·240	1·667
51	0·144	0·126	3 : 2	60	0·243	1·688

Es lag nahe, die Reaction durch Temperaturerhöhung zu beschleunigen. Wir haben daher in der IX. Versuchsreihe die fertige Mischung $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur und hierauf 2 Stunden im Wasserbade bei 80—85° C. stehen und

dann ausserhalb des Wasserbades erkalten lassen, bevor wir den Niederschlag in der bereits beschriebenen Weise weiter verarbeiteten. Das Reactionsgemisch wurde wie gewöhnlich in gut schliessenden Glasstöpselflaschen hergestellt und die eingesetzten Stöpsel während des Erhitzens festgebunden. Diesmal wurde auch — obzwar aus den früheren Versuchen ein Einfluss des Volumens auf die Niederschlagsmengen nicht ersichtlich geworden war — das Volum der Mischung constant gehalten. Bei Versuch Nr. 52 und 53, wo das Furfurol als $^1/_{10}$-normale, wässerige Lösung angewendet wurde, fügten wir nach Zusammenbringen mit der $^1/_{20}$-normalen, wässerigen Phloroglucinlösung wie gewöhnlich so viel 36%-ige Salzsäure hinzu, dass der Gehalt des Ganzen an HCl 12% betrug, und ergänzten mit 12%-iger Salzsäure auf 200 cm^3. Bei den übrigen Versuchen, wo das Furfurol gewogen wurde, lösten wir dasselbe in 100 cm^3 12%-iger Salzsäure, fügten die Phloroglucinlösung, die Hälfte derselben an 36%-iger Säure hinzu und ergänzten schliesslich auf 200 cm^3.

IX. Versuchsreihe.

Nr. des Versuches	P_F	P_{Phl}	Q	P^{II}_{Pr}	$P_{Pr} : P_F$
52	0·096	0·126	4 : 4	0·1775	1·849
53	0·096	0·189	4 : 6	0·1770	1·844
54	0·0672	0·126	4 : 5·7	0·1250	1·860
55	0·1344	0·189	4 : 4·3	0·2500	1·860
56	0·1248	0·189	4 : 4·6	0·2330	1·867
57	0·0792	0·126	4 : 4·9	0·1450	1·831
58	0·0985	0·189	4 : 5·8	0·1820	1·848
59	0·1182	0·189	4 : 5	0·218	1·844
60	0·1459	0·504	4 : 10·7	0·2900	1·988
61	0·1459	0·756	4 : 16	0·3010	2·063

Die vorstehende Versuchsreihe ergibt aus Nr. 52—59 für je 1 g Furfurol im Mittel 1·853 g Niederschlag mit einer Maximalabweichung von 0·75% vom Mittelwerthe. Bei der Berechnung

dieses Werthes wurde der Versuch Nr. 57 ausgeschlossen, welcher wohl in Folge irgend eines Arbeitsfehlers eine abnorm niedrige Niederschlagsmenge geliefert hatte. Das aus den Versuchen der IX. Reihe abgeleitete Gewichtsverhältniss zwischen Furfurol und Product ist nicht unbeträchtlich kleiner als der analoge Werth der VI. Reihe. Dies ist jedoch, wie wir uns durch Versuch Nr. 62 überzeugt haben, nicht durch die Bildung grösserer Mengen von in Alkohol löslichen Nebenproducten hervorgerufen.

Versuch Nr. 62. Wir haben 0·7322 *g* Furfurol, gelöst zu 125 cm^3, mit 0·8534 *g* Phloroglucin, gelöst zu dem gleichen Volum wässeriger Lösung, und 125 cm^3 36%-iger Salzsäure in der Kälte gefällt und aus dem nach 48 Stunden abfiltrirten Niederschlage 0·079 *g* alkohollösliches Product gewonnen. Als wir den genau gleichen Versuch, jedoch in der Wärme, so wie in der IX. Reihe, ausführten, hinterliess der Waschalkohol 0·018 *g* Rückstand, also nicht einmal den vierten Theil der sich aus dem in der Kälte angestellten Parallelversuch ergebenden Menge.

Wir möchten sogar behaupten, dass die vielleicht vorübergehend gebildeten löslicheren Condensationsproducte durch die Wirkung der warmen Salzsäure eine weitere Condensation erleiden, derart, dass sie in unlösliche Körper umgewandelt werden. Dann müsste man bei Versuchen, welche so eingerichtet sind, dass sie in der Kälte relativ viel lösliche und entsprechend weniger unlösliche Reactionsproducte gegeben hätten, in der Wärme eine relativ grössere Menge der letzteren finden, vorausgesetzt, dass die unzweifelhalft vorhandenen Momente, welche nach entgegengesetzter Richtung wirken, nicht auch in diesen Fällen überwiegen. Wir sehen in der That, dass bei den Versuchen Nr. 60 und 61, wo besonders grosse Phloroglucinüberschüsse zur Verwendung kamen, welche, wie wir bereits wissen, in der Kälte durchgeführt, erheblich weniger unlöslichen Niederschlag hätten entstehen lassen, in der Wärme nicht unbeträchtlich mehr davon gegeben haben.

Warum bei Anwendung bloss mässiger Phloroglucinüberschüsse in der Wärme (Versuch Nr. 52—59) weniger unlöslichen Productes entsteht als in der Kälte (Versuch Nr. 26—29 und 35—42) können wir nicht genau angeben. Doch vermuthen wir, dass bei den von uns eingehaltenen mässig hohen Temperaturen

eine dem Condensationsvorgange entgegengesetzte Reaction, ein hydrolytischer Process, sich geltend zu machen beginnt, der bei weiter gesteigerter Temperatur noch grössere Mengen der Condensationsproducte unter Aufnahme der Elemente des Wassers in wasserlösliche Zersetzungsproducte, welche weder Phloroglucin noch Furfurol zu sein brauchten, zu zersetzen vermöchte. Damit würde auch Councler's Angabe übereinstimmen, welcher fand, dass beim Erhitzen von Furfurol mit Phloroglucin und Salzsäure auf 150° viel weniger Niederschlag erhalten wird als in der Kälte.

Das wesentliche Ergebniss des vorliegenden Theiles unserer Untersuchung lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1. Bei Gegenwart von 12%-iger Salzsäure condensirt sich Phloroglucin ausnehmend leicht schon in der Kälte, noch leichter in der Wärme mit Furfurol zu dunkelgefärbten, unlöslichen Verbindungen.

2. Die Condensation erfolgt nicht nach den bisher für andere Aldehyde und Phenole bekannt gewordenen Regeln.

3. Es gibt ein Gewichtsverhältniss, in welchem sich Furfurol und Phloroglucin bei längerer Reactionsdauer vollständig gegenseitig ausfällen, d. i. 3 Moleculargewichte Furfurol zu 2 Moleculargewichten Phloroglucin. Bei Variation des Gewichtsverhältnisses nach der einen oder nach der anderen Seite kann jedoch bis zu einer gewissen, nicht scharf hervortretenden Grenze sowohl mehr Phloroglucin, als auch mehr Furfurol in die Reaction eintreten, als der genannten Relation der Bestandtheile entspricht.

4. Wendet man auf je 1 Gewichtstheil Furfurol 1·25 bis etwa 3 Gewichtstheile Phloroglucin, als wasserfrei gerechnet, an, so sind, wenn als Condensationsmittel 12%-ige Salzsäure dient, bei Einhaltung gewisser Bedingungen die Gewichte der erhaltenen Niederschläge den verwendeten Furfurolmengen genügend proportional, um die Reaction als Grundlage eines Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Furfurol ansehen zu können.

5. Die bei Gegenwart von Salzsäure entstehenden Condensationsproducte des Furfurols und Phloroglucins sind chlorhaltig. Sie geben schon in der Kälte einen Theil ihres Chlors als Chlorwasserstoff an Wasser ab, während ein anderer Antheil in der Verbindung verbleibt.

6. Die von Councler angegebenen Beziehungen zwischen Furfurol und dessen Phloroglucincondensationsproduct sind nicht richtig, theils weil das von diesem verwendete Phloroglucin mit Furfurol condensirbares Diresorcin enthalten hat, theils weil die Oxydation des Condensationsproductes beim Trocknen in Luft, welche hier constatirt wurde, nicht hintangehalten wurde, theils endlich, weil in Alkohol lösliche Nebenproducte der Reaction, welche in wechselnder Menge auftreten, aus dem Endproducte nicht entfernt wurden.

7. Das Methylfurfurol aus Rhamnose verhält sich zu Furfurol anders als das Furfurol.

Zur Kenntniss des o-Phenobenzylamins und des Cyclophenylenbenzylidenoxyds

von

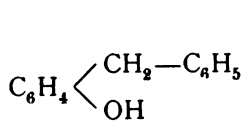
Dr. **Paul Cohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

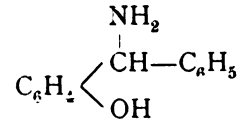
(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1895.)

In meiner ersten Mittheilung[1] habe ich von einer Substanz berichtet, die durch Hydrirung des Phenylindoxazens mittelst Natrium in alkoholischer Lösung erhalten wurde. Nachdem durch Anlagerung von vier Wasserstoffatomen der Indoxazenring »gesprengt« worden war, konnte das hydrirte Product nicht mehr als ein Hydroindoxazen betrachtet werden, und es wurde die Bezeichnung eines *o*-Kresolphenylamins gewählt. Dieser Name könnte zu Irrungen Anlass geben, da man sich dabei die Phenylgruppe im directen Connex mit der Amidogruppe denken kann, während sie doch nur durch Vermittlung der CH-Gruppe verbunden ist. Man kann die Substanz richtiger als ein Derivat des *o*-Benzylphenols auffassen, worin ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch NH_2 ersetzt ist, und dasselbe dann *o*-Phenobenzylamin nennen:



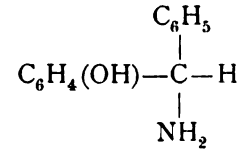
o-Benzylphenol.



o-Phenobenzylamin.

[1] Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Cl., Bd. 103, Abth. II. b. und Monatshefte für Chemie, 1894, S. 654.

Nach dem Übereinkommen des Genfer Congresses müsste man den Körper aber auch als ein Methanderivat betrachten und dann als Phenyl-*o*-Oxyphenylaminomethan bezeichnen:



Wiederholt habe ich Gelegenheit gehabt, diesen Körper in grösserer Menge zu bereiten, ohne es von Vortheil zu finden, von den ersten Angaben[1] abzuweichen. Das Indoxazen stets vollständig in die Hydrobase überzuführen, ist mir nicht gelungen, indessen ist die Ausbeute der letzteren befriedigend — aus 30 *g* Phenylindoxazen erhielt ich in der Regel circa 20 *g* Hydroproduct — und von hinreichender Reinheit. Der Niederschlag, der zum Schlusse beim Eintragen von grösseren Mengen Natrium entsteht, ist der Hauptsache nach das Natriumsalz dieses Phenols, welches in der gebildeten Lauge schwer löslich ist. Eine Isolirung dieses Salzes bietet aber keinen Vortheil.

Was die synthetische Darstellung des *o*-Phenobenzylamins (Phenyl-*o*-Oxyphenylaminomethans) betrifft, so wäre diese aus *o*-Kresol oder *o*-Benzylphenol[2] zu erwarten. Indessen musste hievon vorläufig Umgang genommen werden.

In meiner ersten Mittheilung wurde die Structurformel des *o*-Phenobenzylamins aus der Analyse desselben sowie aus einer Reihe von Salzen gefolgert, und es erübrigte nur noch, diese analytischen Belege durch experimentelle Thatsachen zu unterstützen.

Nachdem in dieser Base die Anwesenheit einer Amidogruppe angenommen wurde, war bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine Diazoverbindung oder die Bildung eines alkoholartigen Körpers vorauszusehen. Ein vorläufiger Versuch hat gezeigt, dass salpetrige Säure einen beträchtlichen Theil der Substanz verharzt, so dass es nicht gelang, ein

[1] Vergl. Wiener Monatshefte für Chemie, November 1894, S. 655 und 656.

[2] Rennie Journal of the Chemical Society, 49, p. 406, 408, 410 und 41, p. 221, 223 und ff.

bestimmtes Product zu fassen. Ich habe nach dieser Richtung hin keine weiteren Versuche mehr unternommen.

Alkyljodide oder Bromide sollten hingegen leicht einwirken und sich mono- und disubstituirte Amine wie *o*-Phenobenzylmethyl- und -dimethylamin bilden. Als Endproduct dieser Reactionen wäre dann eine Ammoniumbase zu erwarten.

Ferner sollten mit Rücksicht auf den phenolartigen Charakter der Substanz durch Abänderung der Verhältnisse (bei Gegenwart von Ätzkali) ätherartige, in Lauge nicht lösliche Basen zu erhalten sein. Es ist mir nur die letztere Reaction gelungen. Die Substitution der Amidowasserstoffe scheint nur schwer oder unvollständig zu erfolgen.

Benzoylverbindung.

Der Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen durch C_6H_5CO habe ich bereits in meiner ersten Mittheilung gedacht. Es scheint dass ein Wasserstoff der Hydroxylgruppe und gleichzeitig auch einer der Amidogruppe substituirt werden, indem das beschriebene Dibenzoat weder in Säure, noch in Lauge löslich ist. Die Elementaranalyse ergab:

0·1501 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·4408 *g* CO_2 und 0·0703 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{21}NO_3$
C.....	80·0	79·6
H.....	5·2	5·1

Äthyläther.

Derselbe wurde erhalten, indem man die Hydrobase mit einem kleinen Überschuss von alkoholischem Kali und einer äquivalenten Menge Chloräthyl (in Alkohol gelöst[1]) im Einschlussrohr auf 100° C. erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Chlorkalium und nach 1—2 Stunden ist die

[1] Das auf gewöhnliche Weise aus Alkohol, Chlorzink und Salzsäuregas bereitete Chlorid wurde in eine gewogene Menge Alkohol geleitet, die Gewichtszunahme gibt dann das darin enthaltene Chloräthyl an.

Reaction beendet, ohne dass sich der Rohrinhalt verfärbt. Man verdampft den Alkohol und fügt Salzsäure hinzu, wobei sich ein harzartiger Körper ausscheidet. Nach dem Erkalten wird die Lösung filtrirt und in verdünnte überschüssige Lauge gegossen. Das gebildete Product, welches dabei ölig ausfällt, wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Kalihydrat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers bleibt ein dickes Öl zurück, das beim Stehen fest wird und den neu entstandenen Äthyläther vorstellt. Das salzsaure Salz krystallisirt gut, es bildet körnige oder zu Sternen vereinigte Krystalle, die besonders in salzsäurehältigem Wasser schwer löslich sind. Eine salzsaure Lösung des Äthyläthers wurde mit Platinchlorid gefällt, der Anfangs entstehende Niederschlag ist schwach gelb gefärbt und wird beim gelinden Erwärmen und Rühren rasch krystallinisch. Das über Schwefelsäure getrocknete Platinsalz ist orange gefärbt.

0·2505 *g* Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0555 *g* Pt

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{17}NO)_2+H_2PtCl_6$
Pt.....	22·19	22·51

Physiologisches Verhalten des Phenobenzylamins.

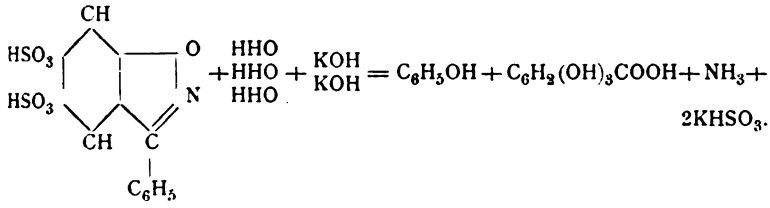
Herr Prof. Dr. Gustav Gärtner hat die Güte gehabt, das salzsaure Salz der Base auf seine physiologische Wirksamkeit zu untersuchen und hat diesbezüglich einige interessante Thierversuche angestellt, deren Resultat ergab, dass dasselbe ein sehr starkes und rapid wirkendes Gift vorstellt. Im Folgenden die Einzelheiten der Versuche:

0·01 *g* Chlorhydrat der Substanz wurde Fröschen eingegeben und tödtete dieselben nach wenigen Minuten.

Am Warmblüter (Kaninchen) verursacht schon eine Dosis von 0·1 *g* Bewegungsstörungen und 0·2 *g* erzeugen heftige Krämpfe. Grössere Gaben führten sofort zum Tode. Eine 5%-Lösung, auf die Zunge gebracht, schmeckt stark bitter und anästhesirt wie Cocaïn. Bei Kaninchen macht es die Cornea vorübergehend empfindungslos.

Nach den Versuchen des Herrn Prof. Julius Mauthner wurde das *o*-Phenobenzylamin optisch inactiv befunden.

Berichtigung. Durch ein Versehen ist in meiner ersten Mittheilung S. 653 bei der Schmelze mit Alkali die schematische Zeichnung mangelhaft ausgefallen. Um einem Missverständnisse vorzubeugen, will ich sie an dieser Stelle corrigiren. Dieselbe soll lauten:



(Die Stellung der Sulfogruppen ist natürlich nur problematisch.)

Bildung von Cyclophenylenbenzylidenoxyd.

Bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf *o*-Phenobenzylamin (Phenyl-*o*-Oxyphenylaminomethan[1]) bin ich zu ganz unerwarteten Resultaten gekommen.

Zunächst wurde Jodmethyl als das am leichtesten reagirende angewendet. Die Base löst sich hierin leicht auf, es wurden 2 Moleküle des Jodides angewendet, um möglicherweise sofort ein *o*-Phenobenzyldimethylamin zu erhalten und so die lästige Trennung der verschiedenen Basen zu ersparen.

Die Masse wurde dann noch durch Zusatz von geringen Mengen Methylalkohol verdünnt. Da beim Kochen die Einwirkung eine ziemlich träge ist, so wurde im zugeschmolzenen Rohre bis 100° operirt. Hiebei färbt sich der Röhreninhalt alsbald gelb. Wird nun nach einigen Stunden eine Probe entnommen und der Alkohol am Wasserbade entfernt, so fällt auf Zusatz von Wasser ein harzig aussehender Körper aus, der in verdünnten Säuren nur theilweise löslich ist. Die saure Lösung enthält basische, durch Soda fällbare Producte; sehr bald konnte man erkennen, dass ein Theil der ursprünglichen Base unangegriffen geblieben ist, auch das Entstehen eines Ammonium-

[1] Vergl. die vorläufige Mittheilung in der Chemiker-Zeitung, 1895, 19, Nr. 5.

jodides war nicht nachzuweisen. Bei der Einwirkung von Bromäthyl bin ich zu ganz ähnlichen Resultaten gelangt, nur tritt hier die Gelbfärbung in ganz unbedeutender Weise auf und wurde die Temperatur der Einwirkung bis 130° erhöht.

Nachdem sich von dem in Säuren nicht löslichen Producte leicht grössere Mengen bildeten und dasselbe von den basischen Körpern ohne Schwierigkeit zu trennen war, so wurde dasselbe näher untersucht. Bei der gänzlichen Abwesenheit basischer Eigenschaften lag die Vermuthung nahe, dass der Stickstoff bei dieser Reaction ausgetreten sei. Die erwähnte Substanz wurde daher vorsichtig von den in Säuren löslichen getrennt, wiederholt mit verdünnter Salzsäure gewaschen, sodann qualitativ auf Stickstoff[1] geprüft und die vollständige Abwesenheit des letzteren constatirt.

Die salzsauren Lösungen wurden nun nach dem Einengen mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht; beim Kochen trat sofort ein stark ammoniakalischer Geruch auf. Es wurde nun nicht näher geprüft, ob hier Ammoniak oder organische Amine entstehen, welch' letztere durch secundäre Reactionen des Äthylbromids gebildet werden konnten. Aber eine wichtige Thatsache musste aus diesen Beobachtungen gezogen werden: dass aller Wahrscheinlichkeit nach der Stickstoff in Form von Ammoniak ausgetreten war und das Jodmethyl oder Bromäthyl an dieser Reaction direct wenig betheiligt ist, während wahrscheinlich die durch Dissociation des methylirten Productes entstandene Jod- oder Bromwasserstoffsäure die Spaltung herbeiführt, oder dass die Reaction ähnlich wie bei den Nitrilen eine hydrolytische ist.

Wenn diese Vermuthung ihre Richtigkeit hatte, so sollte das *o*-Phenobenzylamin schon durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder schwacher Lauge seinen Stickstoff abgeben. Und thatsächlich führten die letzteren Versuche in ganz befriedigender Weise zu dem gewünschten Resultate.[2]

---

[1] Nach Lassaigne.

[2] Die Abspaltung von Stickstoff geht sogar schon am Wasserbade vor sich, indem ich bei einem Versuche mit Jodäthyl und Alhohol ebenfalls NH_3 erhalten habe, während ich die Bildung einer alkylirten Verbindung nicht beobachten konnte. Ferner wurde versucht, ob die Verbindung trocken erhitzt

Einwirkung von Salzsäure und Ringschliessung.

Die ersten Versuche habe ich mit einer verdünnten Salzsäure (1:5) begonnen und in zugeschmolzenen Röhren auf 130—140° erhitzt, wobei nach etwa einer halben Stunde die Flüssigkeit trüb wird. Beim weiteren Erhitzen beginnt die Ausscheidung einer dicken zähen Masse, die rasch zunimmt, und nach 4—5 Stunden war die Reaction als beendet anzusehen. Das so erhaltene Product war dann mehr oder weniger roth, die hieraus isolirte Verbindung gelb bis braun gefärbt. Bei Anwendung von concentrirter Salzsäure erfolgte die Einwirkung unter denselben Bedingungen viel rascher, aber es hatte sich eine nicht unbeträchtliche Menge rothen Farbstoffs gebildet, so dass ich mich veranlasst sah, von weiteren Versuchen abzustehen, da der anhaftende Farbstoff nicht zu entfernen war. Ich habe nun wieder zur verdünnten Säure gegriffen und bin hierbei zu dem Resultate gelangt, dass, je verdünnter die Säure angewendet wird, die Reaction desto träger verläuft, aber die ausgeschiedene Verbindung ist dann fast gar nicht oder nur sehr schwach gefärbt. Wird statt Salzsäure Schwefelsäure angewendet, so ist der Verlauf der Reaction derselbe. Bei Anwendung von verdünnter Lauge unter Druck konnte ich ebenfalls die Bildung dieses Körpers beobachten; das erhaltene Product zeigt sogar grössere Reinheit, da bei dieser Reaction aber freies NH_3 gebildet wird und die Lauge die Rohre stärker angreift, so zerspringen dieselben öfters. Ich habe daher für weitere Versuche ausschliesslich Salzsäure benützt und dabei in nachfolgender Weise operirt:

5 *g* *o*-Phenobenzylamin werden in 5 *g* concentrirter Salzsäure und soviel Wasser gelöst, dass das Volumen circa 20 cm^3

Ammoniak abspaltet oder ob hier ein hydrolytischer Process vorliegt. Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge des *o*-Phenobenzylamins in einem Kölbchen auf 130—150° C. erhitzt und das gebildete Ammoniak durch einen trockenen Luftstrom in eine vorgelegte, abgemessene $^1/_{10}$ normale Säure verdrängt, welche ich nach etwa zwei Stunden mit $^1/_{10}$ Normallauge zurücktitrirte. Es wurden zwei Drittel der theoretisch nothwendigen Ammonmenge ermittelt, welche Thatsache sich nicht mit der Annahme, dass hier intermediär Oxybenzylphenol entstehen könnte und dann Wasser abgespalten wird, in Einklang bringen lässt.

ausmacht. Hierauf wird das Reactionsgemisch in Einschmelzröhren gebracht. Man erhitzt am besten im Paraffinbade und hält die Temperatur Anfangs auf etwa 130—140°, wobei nach etwa einer Stunde an der Oberfläche der Flüssigkeit die Ausscheidung einer dicken Flüssigkeit erfolgt, welche bei allmäliger Zunahme der letzteren in die untere Spitze der Röhre sinkt.

Nach drei- bis vierstündigem Erhitzen steigert man die Temperatur auf 150°; nach 6—8 Stunden ist die Reaction meist beendet, indem die salzsaure Lösung dann gar keine oder nur sehr geringe Mengen unveränderter Base enthält. Nach dem Erkalten bildet die entstandene Verbindung einen harten Kuchen, der bei gut geleiteter Operation nur schwach gefärbt ist. Die darüber stehende Flüssigkeit muss klar und farblos sein. Beim Öffnen der Röhren ist kein Druck nachzuweisen.

Der gebildete feste Körper wird von der Lösung abgegossen, gewaschen, im Mörser gepulvert, filtrirt und endlich auf der Thonplatte getrocknet.

Man löst ihn durch gelindes Erwärmen am Wasserbade in verdünnter Lauge, filtrirt und giesst das Filtrat in überschüssige Salzsäure, wobei ein gelatinöser Niederschlag entsteht, der auch beim Kochen unlöslich bleibt; hiebei nimmt er ein flockiges dichteres Aussehen an und filtrirt dann leichter. Nur lässt er sich schwer vollständig auswaschen, hält grosse Mengen von Wasser eingeschlossen, trocknet langsam und nimmt ein an Eisenoxyd erinnerndes Aussehen an. Vortheilhafter und rascher ist es, denselben mit Äther oder Chloroform auszuschütteln; vom letzteren Mittel wird er leicht aufgenommen. Die filtrirte und getrocknete Chloroformlösung giesst man in etwa die doppelte Menge kaltes Ligroin. Hier fällt ein weisser flockiger Niederschlag, der beim kräftigen Rühren schwach gelb gefärbt wird und hierbei ein viel compacteres und anscheinend krystallinisches Aussehen erhält. Nach einiger Zeit wird durch ein trockenes Filter gegossen und mit demselben Fällungsmittel gewaschen.

So dargestellt bildet das Oxyd ein sehr feines, leichtes, weisses oder schwach gelb gefärbtes Pulver, das zur Bereitung anderer Derivate, wie Äther etc. direct verwendet werden kann. Die Elementaranalysen ergaben einen zu geringen Kohlenstoff-

gehalt (84—85%). Wird die Substanz aus Benzol umkrystallisirt, so bleibt eine geringe Menge eines braunen Körpers zurück, während beim Erkalten des Benzols die Verbindung in gelben Flocken ausfällt, die aus kleinen Nädelchen bestehen. Nach dem Trocknen bis zu 120° sind dieselben benzol- und wasserfrei.

Herr Prof. Schrauf war so freundlich, die Substanz unter dem Mikroskope zu beobachten und theilt hierüber Folgendes mit:

»Monoklinische Krystalle, schlecht entwickelt, gelb und undurchsichtig, den gelben Gypsblättchen ähnlich.«

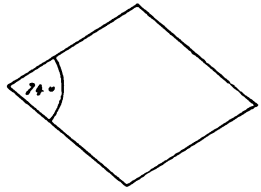


Fig. 1.

In den gewöhnlichen Mineralsäuren ist, wie schon erwähnt wurde, die Substanz ganz unlöslich, dagegen in verdünnten Alkalien mit brauner Farbe, die beim Kochen nachdunkelt. Durch Zusatz von Chlorammon tritt Fällung ein. Eisessig löst leicht; mit Wasser fällt das unveränderte Product gelb aus. Von Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Chlorkohlenstoff wird dieselbe leicht aufgenommen. Beim Verdunsten bleibt eine amorphe Masse zurück. Von Petroleumäther wird fast nichts in Lösung gebracht.

»Die Ausbeute erreicht beinahe die von der Theorie erforderliche, sie beträgt circa 90%. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Substanz gegen 170° zu erweichen, dunkelt dabei rasch nach, gegen 200° bildet dieselbe eine schwarze Masse, die bei 210° dickflüssig ist.

Von verdünnter Salpetersäure und Chromsäure wird der Körper weit schwerer angegriffen als die Hydrobase; erst stärkere Säure erzeugt ein gelbes, gut aussehendes Nitro-Product. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper ohne erhebliche Braunfärbung, auf Zusatz von Wasser tritt keine Fällung ein, indem sich eine Sulfosäure gebildet hat.

Kaliumpermanganat wirkt in neutraler wie saurer Lösung auf das Cyclophenylenbenzylidenoxyd nur schwer ein. Rasch geht die Oxydation vor sich, wenn das Product in Lauge gelöst wird. Unter den Reactionsproducten wurde Kohlensäure und Oxalsäure nachgewiesen. Wird die Substanz in concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann eine geringe Menge Natrium-

nitrit hinzugefügt, so tritt starke Braunfärbung ein, auf Zusatz von verdünnter Lauge wurde die Liebermann'sche Phenolreaction nicht beobachtet.

Die Analyse der aus Benzol umkrystallisirten und bei 110—115° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0·1572 *g* gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·4911 *g* CO_2 und 0·0803 *g* H_2O.
II. 0·1510 *g* gaben 0·4735 *g* CO_2 und 0·0792 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{10}O$
	I	II	
C	85·20	85·51	85·71
H	5·66	5·82	5·54

Untersuchung der salzsauren Lösung.

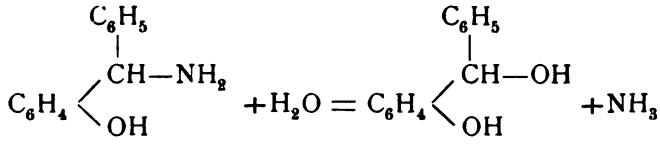
Dieselbe wurde etwas eingeengt; mit Natronlauge versetzt, entsteht eine Färbung, zuweilen ein Niederschlag, der im Überschusse zum grossen Theile löslich war. Wird zum Sieden erhitzt, so entsteht ein intensiver Geruch nach Ammoniak. Zur näheren Charakterisirung wurde ein Theil der alkalischen Lösung der Destillation unterworfen, mit Salzsäure versetzt und hierauf concentrirt. Mit Platinchlorid entsteht der für den Platinsalmiak charakteristische Niederschlag.

0·2563 *g* Substanz gaben geglüht 0·1164 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Pt	45·41	45·48

Fasst man diese Ergebnisse zusammen, so könnte die Reaction in folgender Weise ihre Erklärung finden: Am wahrscheinlichsten konnte unter Austritt von Ammoniak Wasser aufgenommen werden und Oxybenzylphenol entstehen.

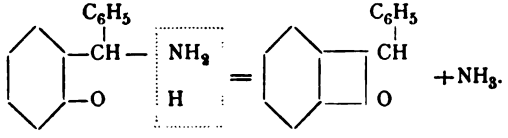


o-Phenobenzylamin Oxybenzylphenol.

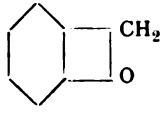
Auf dieses Product stimmt die Analyse nicht, da hier für C 78·0, H 6·0 berechnet ist, während die gefundenen Durchschnittszahlen C 85·2, H 5·6 sind.

Zu einer anderen Anschauung gelangt man, wenn anstatt Ammoniak Hydroxylamin austreten würde. Das gebildete Product wäre dann *o*-Benzylphenol $C_6H_4(OH) - CH_2 . C_6H_5$.[1] Der Umstand, dass Hydroxylamin oder dessen Zersetzungsproducte unter den Reactionsproducten nicht aufzufinden waren, spricht entschieden gegen diese Annahme.

Den mitgetheilten Thatsachen trägt man aber vollständig Rechnung, wenn man annimmt, dass hier keine hydrolytische Spaltung vorliegt, sondern dass das Ammoniak auf Kosten der Hydroxylgruppe gebildet und der Rest durch den Sauerstoff zu einem viergliedrigen Ring geschlossen wird, welchem die empirische Formel $C_{13}H_{10}O$ zukommt, nach folgendem Schema:



Diese ringförmige Verbindung will ich nach Übereinkommen des Genfer Congresses Cyclophenylenbenzylidenoxyd benennen. Man kann sie auch als das Phenylsubstitutionsproduct des Cyclophenylenmethylenoxyds

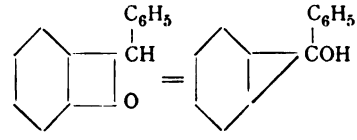


betrachten.

Die Eigenschaft des Phenylenbenzylidenoxyds, in Alkalien löslich zu sein, findet ihre Erklärung in dem durch die Structur

[1] Für Benzylphenol berechnet C = 84·78, H = 6·52.

bedingten sauren Charakter der CH-Gruppe und der leichten Beweglichkeit dieses Wasserstoffatomes, welches an einen Kohlenstoff gebunden ist, der einerseits mit Sauerstoff, anderseits mit einer Phenylgruppe in Verbindung steht. Die directe Bildung einer Acetylverbindung, wie dieselbe später beschrieben werden soll, kann aber bei der Annahme einer CH-Gruppe erfahrungsgemäss nicht erfolgen, wie dies beim Acetessigester etc. beobachtet worden ist. Für diese und ähnliche Derivate müsste man eine desmotrope Modification[1] annehmen, deren Bildung durch Wanderung eines Sauerstoffatoms vom Benzolkern zum Kohlenstoff der Seitenkette und Entstehung einer Hydroxylgruppe vor sich gehen würde.[2]



Die Stammsubstanz der beschriebenen Verbindung wäre das Phenylenmethylenoxyd. Für die Darstellung dieser Substanz habe ich noch keine Methode finden können.

Die synthetische Bildung derselben wäre vielleicht unter gewissen Bedingungen aus dem *o*-Oxybenzylalkohol (Saligenin) durch Wasserentziehung möglich.[3]

Im Nachfolgenden sollen einige Substitutionsderivate dieser Substanz beschrieben werden, in welchen der Wasserstoff der CH-Gruppe durch verschiedene Radikale ersetzt ist. Dieselben sind als gut charakterisirte Verbindungen einerseits eine Bestätigung der empirischen Formel und anderseits eine Stütze der oben erörterten theoretischen Betrachtungen.

---

[1] Vergl. Bischoff, Handbuch der Stereochemie, S. 759, Intramoleculare Umlagerungen.

[2] Das Vorhandensein der Hydroxylgruppe wäre durch Bildung des Methyläthers und eine Zeisel'sche Methoxylbestimmung nachzuweisen, welche Versuche gegenwärtig im Gange sind.

[3] Ferner wäre noch der allerdings nicht wahrscheinliche Fall ins Auge zu fassen, dass der zur Bildung von Ammoniak nöthige Wasserstoff der Phenylgruppe entstammt, wobei dann das nicht gesättigte *o*-Phenylenkresol entstünde, $C_6H_4(OH)-CH=C_6H_4$.

Benzoat.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht nach der Methode von Baumann-Schotten.[1] Die in verdünnter Lauge gelöste Substanz beginnt sich auf Zusatz von Benzoylchlorid allmälig fest auszuscheiden. Man sorgt dafür, dass die Lösung immer schwach alkalisch bleibt. Gegen Ende hält die gebildete Substanz das Benzoylchlorid hartnäckig zurück und bildet eine weiche auf der Flüssigkeit schwimmende Masse, durch einen geringen Zusatz von Alkohol wird dieselbe wieder fest.

Die filtrirte, gut gewaschene Verbindung wird im trockenen Zustande in Chloroform gelöst und die klare Flüssigkeit in absoluten Alkohol gegossen, wobei die Benzoylverbindung als ein weisses bis schwach gelb gefärbtes, krystallinisch werdendes Pulver ausfällt; man wäscht mit Alkohol und trocknet auf der Thonplatte. Im Capillarrohr erhitzt beginnt die Substanz bei 150° allmälig zusammenzusintern und färbt sich dunkel, bei 190° entsteht eine dicke schmierige Masse; ein scharfer Schmelzpunkt lässt sich nicht beobachten. Dieser Äther ist unlöslich in Säuren und Alkalien, leicht löslich in Chloroform, schwieriger in Benzol, unlöslich in Alkohol und Petroleumäther.

Die Analysen der bei 110° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

I. 0·1631 *g*, gaben mit Kupferoxydasbest, verbrannt 0·4995 *g* CO_2 und 0·0762 H_2O.

II. 0·1562 *g* gaben 0·4805 *g* CO_2 und 0·0744 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_9(C_7H_5O)O$
	I	II	
C	83·52	83·89	83·91
H	5·1	5·29	4·89

Äthylderivat.

Dasselbe wird durch Digeriren einer alkoholischen Lösung des Cyclophenylenbenzylidenoxyds mit überschüssigem Jod-

[1] Berl. Ber., XIX, S. 3218.

äthyl und Kalihydrat am Rückflusskühler erhalten. Der gebildete Äther scheidet sich als eine schwach braun gefärbte Masse am Boden des Kolbens aus; wenn die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist und mit Wasser keine erhebliche Ausscheidung von festen Producten erfolgt, so ist die Reaction als beendet zu betrachten; im entgegengesetzten Falle muss Alkyljodid und Kalihydrat zugefügt werden. Man entfernt den Alkohol, löst den Niederschlag vom Boden des Kolbens ab und kocht denselben abwechselnd 1—2 mal mit verdünnter Salzsäure und Lauge, bringt ihn auf ein Filter, wäscht mit Wasser gut aus, trocknet möglichst vollständig und erhält auf diese Weise ein sehr schwach gelb gefärbtes Pulver. Wird dasselbe in Chloroform gelöst und die gut getrocknete Lösung in absoluten Alkohol gegossen, so fällt die Äthylverbindung in sehr feinen kaum gefärbten Kryställchen aus, welche ausgewaschen und bei 110° getrocknet keinen erheblichen Gewichtsverlust oder Verfärbung erleiden.

Wie die oben beschriebene Benzoylverbindung ist nun auch dieses Äthylderivat in Säuren, Alkalien und Alkohol unlöslich, wird hingegen von Chloroform und Benzol in der Hitze leicht aufgenommen, während Eisessig nur geringe Mengen löst.

Beim Erhitzen erweicht die Substanz bei 150, bei 168 bis 170° bildet dieselbe ein dickes braungefärbtes durchsichtiges Öl, das sich bei weiterem Erhitzen unter allmäliger Schwärzung zersetzt.

Durch die Analyse wurde die Reinheit der Substanz constatirt.

0·1520 *g* gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·4760 *g* Kohlensäure und 0·0935 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}O$
C.....	85·41	85·71
H.....	6·83	6·66

Acetylverbindung.

Das Cyclophenylenbenzylidenoxyd löst sich ohne Schwierigkeiten in Essigsäureanhydrid auf und die Acetylirung geht leicht vor sich; zur Vervollständigung erwärmt man einige Stunden am Wasserbade. Wenn schliesslich das Reactionsproduct zu concentrirt ist, so verdünnt man mit etwas Eisessig und giesst die kalte Flüssigkeit in starken Alkohol. Anfangs fällt der gebildete Acetyläther halbfest aus, beim Rühren erstarrt derselbe aber nach kurzer Zeit zu feinen festen Flocken, welche nach dem Filtriren und Auswaschen mit dem Fällungsmittel an der Luft dann bei 100—110° getrocknet werden.

Dieses so erhaltene Acetylderivat bildet feine weisse Nädelchen, die in Wasser, Salzsäure und Alkalien unlöslich sind. Durch letzteres Mittel wird der Äther in wässeriger Lösung schwer verseift. Leicht löslich ist das Product in Chloroform und Benzol, Eisessig löst grössere Mengen nur in der Hitze, beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in kleinen Nadeln; man kann sich dieses Mittels zum Umkrystallisiren bedienen, indessen ist die gefällte Substanz fast analysenrein. Alkohol und Petroleumäther nehmen auch in der Hitze fast nichts auf, Äther nur sehr geringe Mengen. Die Substanz beginnt beim Erhitzen im Capillarrohre bei 180° unter schwacher Gelbfärbung zu erweichen, bei 190° bildet dieselbe eine dicke durchsichtige Flüssigkeit, welche sich bei steigender Temperatur allmälig schwärzt. Die Ausbeute an diesem Acetylderivat ist quantitativ. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die scharf auf das Cyclophenylenacetylbenzylidenoxyd stimmen.

0·1502 *g* gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·4448 *g* Kohlensäure und 0·0760 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9(C_2H_3O)O$
C.....	80·09	80·35
H	5·62	5·45

Ich habe auch noch die Menge der durch Verseifung entstandenen Essigsäure bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mit alkoholischem Kalihydrat längere Zeit am

Wasserbade digerirt, nach dem Entfernen des Alkohols wurde mit Phosphorsäure destillirt.

0·3315 *g* brauchen 14·6 cm^3 $^1/_{10}$ normale Lauge zur Neutralisation.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_2H_4O_2$
26·42	26·78

Natriumverbindung.

Von verdünnter Lauge wird das Cyclophenylenbenzylidenoxyd beim Erwärmen leicht aufgenommen; die Lösung ist anfangs grünlich, dann braun gefärbt. Auch die reinste Substanz gab auf die Dauer keine ungefärbte Lösung. Die auf diese Weise entstandene Natriumverbindung war wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht zu isoliren. Man erhält das Natriumsalz, wenn man den Körper in möglichst wenig absolutem Alkohol löst und die berechnete Menge Natriumalkoholat hinzufügt. Im Vacuum krystallisirt das Salz nur schwer. Am einfachsten verfährt man, wenn die alkoholische Lösung in möglichst wasserfreien Äther gegossen wird, wobei die Verbindung anfangs weich fällt, beim Schütteln wird sie aber bald fest. Hierauf wird rasch filtrirt, mit Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet. Das so erhaltene Product stellt ein braunes Pulver dar, getrocknet ist es an der Luft ziemlich beständig. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch.

0·1390 *g* bei 110° C. getrockneter Substanz lieferten 0·0475 *g* Na_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9NaO$
Na	10·97	11·76

Versuche über synthetische Darstellung, Reduction und Aufspaltung des Ringes sollen Gegenstand einer nächsten Mittheilung sein.

XI. SITZUNG VOM 25. APRIL 1895.

Herr Vicepräsident der Akademie, Prof. E. Suess, führt den Vorsitz.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem Verluste zweier correspondirender Mitglieder dieser Classe im Auslande, und zwar des Herrn Prof. J. D. Dana, dessen Ableben am 14. April l. J. in New Haven, und des Herrn Geheimrathes Prof. Dr. Carl Ludwig, dessen Ableben am 24. April l. J. zu Leipzig erfolgte.

Die anwesenden Mitglieder erheben sich zum Zeichen des Beileides über diese Verluste von ihren Sitzen.

Der Secretär legt das erschienene Heft I und II (Jänner und Februar 1895), Abtheilung II. b. des 104. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft III (März 1895) des 16. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das k. u. k. Ministerium des Äussern übermittelt als Fortsetzung des Werkes: »Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876« die eben erschienenen Schlussbände I und II: »A Summary of the Scientific Results«.

Herr Prof. Dr. R. v. Lendenfeld in Czernowitz spricht den Dank aus für die ihm von der kaiserl. Akademie zum Abschlusse seiner Arbeiten: »Monographie der adriatischen Spongien« gewährte Subvention.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Morphologie der Eichenblätter auf phytopaläontologischer Grundlage«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Aktinische Wärmetheorie und Elektrolyse«, von Herrn P. C. Puschl, Stifts-Capitular in Seitenstetten.
2. »Zur synthetischen Theorie der Kreis- und Kugelsysteme«, von Prof. Otto Rupp an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner Ritter v. Marilaun überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. J. Steiner in Wien, betitelt: »Ein Beitrag zur Flechtenfauna der Sahara«

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung von Dr. Victor Schumann in Leipzig: »Zur Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen. Vom Luftspectrum jenseits 185·2 μμ.«

Schliesslich überreicht der Vorsitzende eine Abhandlung von Prof. Ch. Depéret in Lyon: »Über die Fauna von miocänen Wirbelthieren aus der ersten Mediterranstufe von Eggenburg«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. A Summary of the Scientific Results. Published by Order of Her Majesty's Government. Part I and II (with Appendices). London, 1895; 4°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. V. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XII. SITZUNG VOM 9. MAI 1895.

Der siebenbürgische Verein für Naturwissenschaften in Hermannstadt ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an der am 12. d. M. stattfindenden Eröffnungsfeier seines neuen Museumgebäudes ein.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt weitere Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Der Secretär legt eine Abhandlung von Prof. Karl Zulkowski an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag vor, betitelt: »Zur Chemie des Corallins und Fuchsins«.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Franz Pabisch in Wien vor, welches die Aufschrift führt: »Neuer Flugapparat mittelst Explosionsturbine«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Dr. Victor Kulisch in Wien: »Zur Kenntniss der Condensationsvorgänge zwischen *o*-Toluidin und α-Diketonen, sowie α-Ketonsäureestern«.

Das w. M. Herr Hofrath A. Kerner v. Marilaun überreicht eine Abhandlung von Dr. Karl Fritsch, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien: »Über einige *Orobus*-Arten und ihre geographische Verbreitung«.

Herr Dr. Gustav Jäger überreicht eine Abhandlung: »Über die elektrolytische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen, insbesondere deren Abhängigkeit von der Temperatur«.

Zur Kenntniss der Condensationsvorgänge zwischen o-Toluidin und α-Diketonen, sowie α-Ketonsäureestern

von

Dr. **Victor Kulisch.**

(Mit 1 Textfigur.)

In meiner letzten Abhandlung[1] habe ich berichtet, dass es mir gelang durch Condensation von Orthotoluidin mit Glyoxal Chinolin darzustellen; es lag daher der Gedanke sehr nahe, unter Benützung von α-Diketonen oder α-Ketonsäuren, respective deren Estern zu im Pyridinkern substituirten Chinolinderivaten zu gelangen und diese Methode damit auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen.

Die Versuche, die ich nach dieser Richtung hin anstellte, haben nun erwiesen, dass so leicht die Condensation zwischen *o*-Toluidin und dem einzig bekannten Dialdehyd, dem Glyoxal, gelingt, sie umso schwieriger bei Anwendung der Ketonsäure von statten geht und unter Benützung des Diketons insofern versagt, als sie hier nur eine einseitige Anlagerung des Toluidinrestes an das Diketon hervorzubringen vermag; es ist dies nur ein neuer Beweis, dass die Reactionsfähigkeit der Ketone, insbesondere der hochmolekularen, weit hinter jener der Aldehyde zurückbleibt.

Zu meinen Versuchen bediente ich mich des Benzils[2] als Beispiel eines α-Diketons und der Brenztraubensäure als α-Keton-

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1894, 4.

[2] Dasselbe wurde von der Firma Kahlbaum bezogen und zeigte den Schmelzpunkt 95°.

säure, die ich in Form ihres Äthylesters[1] zur Anwendung brachte.

Versuch I.

Darstellung des Benzoylbenzilidentoluidins.

Da sich Benzil und Toluidin ohne Zuhilfenahme eines die Condensation fördernden Mittels weder beim Arbeiten im offenen Gefässe am Rückflusskühler, noch im Einschmelzrohr bis zu einer Temperatur von 300° zu condensiren vermögen und auch nach Anwendung der gebräuchlichsten Condensationsmittel, wie concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink, Phosphorpentachlorid und Kaliumbisulfat, die bei der grossen Resistenzfähigkeit des Benzils erst bei höherer Temperatur einwirken, die Ausbeute in Folge allzu grosser Verharzung nur minimal ist, so versuchte ich wie bei der Condensation mit Glyoxal unter Anwendung von Kaliumhydroxyd zu einem Resultate zu gelangen. Seine Wirkung ist hiebei ziemlich energisch, so dass eine Reaction in gewünschtem Sinne zu erzielen, nur unter ganz bestimmten Cautelen möglich ist. Concentrirtes alkoholisches Kali z. B. bewirkt unter Intactlassung des Toluidins eine Umlagerung des Benzils zu Diphenylglycolsäure.

Man verfährt daher am zweckmässigsten folgendermassen:

6 *g* Benzil werden in einem Kölbchen am Drahtnetz mit 4 *g* *o*-Toluidin bis zum Sieden erhitzt und hierauf soviel Alkohol hinzugefügt, dass sich das Benzil nicht mehr krystallinisch auszuscheiden vermag. Man lässt nun in Ruhe auf Zimmertemperatur erkalten, und fügt dann unter gelindem Umschwenken des Kolbens einige Tropfen wässeriger Kalilauge (1 : 10) hinzu. Der Zusatz von Kali muss sehr vorsichtig vorgenommen werden, da durch ein Plus von mehreren Tropfen die gesammte Benzilmenge eine Spaltung erfährt und in Folge der reducirenden Eigenschaft alkoholischer Kalilauge vollständig in Benzaldehyd verwandelt wird, während wenige Tropfen genügen, um die Condensation glatt durchzuführen. Nach 48stündigem Stehen findet man den Boden des Kölbchens

[1] Derselbe wurde aus reiner Brenztraubensäure (Siedepunkt 165°) nach Böttinger, Ber. 14, 310 (1881) dargestellt und das bei der Fractionirung zwischen 145—146° übergehende Product verwendet.

reichlich mit schönen tafelförmigen Krystallen bedeckt. Dieselben werden durch Abgiessen der Mutterlauge und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in vollständig reinem Zustande erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

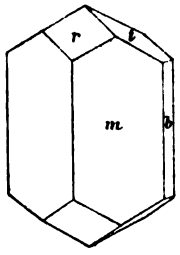
Der Vorgang der Reaction ist eine Anlagerung der Base an das Benzil unter einmaliger Wasserabspaltung im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases} + C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}N:C.C_6H_5\\CH_3\end{cases}.CO.C_6H_5 + H_2O$$

Die doppelte Bindung am Stickstoff wird durch das negative Resultat der Isonitrilreaction, sowie durch die Unfähigkeit des Körpers, Salze und Doppelsalze zu bilden, charakterisirt. Darnach lässt sich das Product als ein Benzoylbenzilidentoluidin auffassen.

Der Versuch, diesen Körper durch nochmalige Wasserabspaltung zur Ringschliessung zu bringen und auf diese Weise zum Diphenylchinolin zu gelangen, misslang.

So dargestellt bildet er Kryställchen von goldgelber Farbe, die man nach der Auflösung in Äther bei einiger Vorsicht in schön ausgebildeten rhombischen Krystallen erhalten kann, welche, wie die freundliche Untersuchung des Herrn Pelikan, Assistent am hiesigen mineralogischen Universitätsinstitute, dem ich an dieser Stelle hiefür meinen Dank ausspreche, ergab, theils säulenförmigen Habitus zeigen, theils durch Vorherrschen des einen Prismenflächenpaares tafelartige Ausbildung annehmen.



Die Combinationen bestehen aus folgenden Formen:

$$b = (010),\ m = (110),\ r = (101),\ t = (011)$$

Aus den Winkeln: $110:1\bar{1}0 = 49°4'$ und $101:\bar{1}01 = 86°36'$ ergibt sich das Axenverhältniss:

$$a:b:c = 0{\cdot}45644 : 1 : 0{\cdot}63358$$

Der Körper ist ausserdem leicht löslich in Benzol und Chloroform, nicht löslich jedoch in kaltem wie heissem Wasser und zeigt den Schmelzpunkt 103—104°. Durch verdünnte Säuren erfährt er unter Wasseraufnahme eine Spaltung in die ursprünglichen Producte Benzil und Toluidin. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit schön dunkelgrüner Farbe.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

0·235 *g* Substanz lieferten 0·7277 *g* CO_2 und 0·1179 *g* H_2O.
0·3211 *g* Substanz lieferten 13·9 cm^3 N bei 16° und 744·5 *mm* Druck.

Daher:

	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO$	Gefunden
C	84·28%	84·46%
H	5·69	5·58
N	4·68	4·93

Zum Nachweise des Vorhandenseins einer Carbonylgruppe stellte ich mir das Oxim dar, indem ich zu einer in Eis gekühlten Lösung von 2 *g* Substanz in 25 cm^3 Alkohol erkaltete Lösungen von 2·5 *g* salzsauren Hydroxylamin in 4 cm^3 H_2O und 6 *g* Kali in 6 *g* H_2O zufliessen liess und dann zur Beendigung der Reaction zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzte. Hierauf wurde in 50 cm^3 Wasser gegossen, von etwas unverändertem Keton abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Das freie Oxim wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Dasselbe bildet feine weisse Nadeln, die in Alkohol ziemlich leicht löslich sind und den Schmelzpunkt 178—180° zeigen.

Die Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·3101 *g* Substanz lieferten 25·4 cm^3 N bei 15° und 746·4 *mm* Druck.

Daher:

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O$	Gefunden
N.....	8·91%	9·41%

Versuch II.

Darstellung des Orthooxychinaldins.

Bringt man moleculare Mengen von *o*-Toluidin und Brenztraubensäureäthylester zusammen, so tritt unter starker Erwärmung und Kohlensäureentwicklung eine Condensation ein und man erhält hiebei zum grössten Theile ein Öl von widerlichem, knoblauch- und zwiebelähnlichem Geruch und daneben in sehr geringer Menge einen krystallisirten Körper; ersteres ist wahrscheinlich als ein secundäres Butyltoluidin anzusprechen und will ich später darüber berichten. Die krystallisirte Substanz lässt sich jedoch in etwas besserer Ausbeute unter Zuhilfenahme von Chlorzink erhalten, und zwar auf folgende Art:

21 *g* *o*-Toluidin, die mit 20 cm^3 absolutem Alkohol verdünnt wurden, werden in kleinen Portionen in eine Lösung von 22 *g* Brenztraubensäureäthylester in 20 cm^3 Alkohol eingetragen und am Rückflusskühler erhitzt. Zu der kochenden Flüssigkeit lässt man dann portionenweise eine alkoholische Lösung von 20 *g* Chlorzink zutropfen und setzt das Erhitzen durch circa 8 Stunden fort. Hierauf wird der Alkohol durch Destillation aus dem Salzbade entfernt, der zähe Rückstand in salzsäurehältigem Wasser gelöst, mit Kalilauge übersättigt und mit Äther einigemale ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Äthers zurückbleibende gelbbraun gefärbte Masse, der noch flüssige Basen anhaften, kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten werden. Die Ausbeute ist auch hier nicht sehr zufriedenstellend, jedoch wesentlich besser als im ersten Falle.

So dargestellt bildet die Substanz feine, weisse, oft dendritisch verzweigte Nadeln vom Schmelzpunkt 203—205°, die einen aromatischen Geruch besitzen, der an den des Thallins erinnert. Sie sind schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Chloroform.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·2115 *g* Substanz lieferten 0·5844 *g* CO_2 und 0.1095 *g* H_2O.
0·3235 *g* Substanz lieferten 26·8 cm^3 N bei 21° und 755 *mm*.

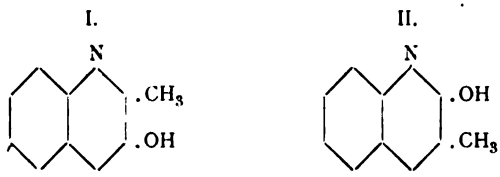
Daher:

	Berechnet für $C_{10}H_9NO$	Gefunden
C	75·47%	75·36%
H	5·66	5·75
N	8·8	9·34

Hieraus ergibt sich der Reactionsvorgang im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases} + CH_3.CO.COOC_2H_5 = C_9H_5N(CH_3)(OH) + \\ + H_2O + C_2H_5OH.$$

Um zu erfahren, welche von den beiden theoretisch möglichen Constitutionsformeln:



der Substanz zukommt, wurde eine Probe mit der 20fachen Gewichtsmenge Zinkstaub innig gemengt der trockenen Destillation unterworfen, wobei sich in der Vorlage ein rothes Öl (Siedepunkt 239—255°) sammelte, das den charakteristisch stechenden Chinaldingeruch besass. Dasselbe wurde in die Platindoppelverbindung übergeführt, die aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und bei 100° getrocknet unter Zersetzung bei 226—230° schmolz.

Die Platinbestimmung ergab:

0·4514 *g* Salz lieferten 0·1265 *g* Pt.

Daher:

	Berechnet für $(C_9H_6N.CH_3)_2C_2HPtCl_6$	Gefunden
Pt	27·93%	28·02%

Hieraus ergibt sich die Formel I und ist die Base als Orthooxychinaldin aufzufassen.

Zur näheren Charakterisirung der Base wurden noch folgende Salze dargestellt:

Die Platindoppelverbindung durch Fällung der salzsauren Base mittelst Platinchlorid. Der hiebei entstandene krystallinische Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Salz bildet feine orangerothe Nadeln, die sich, dem Lichte ausgesetzt, sehr bald dunkel färben und unter Zersetzung zwischen 225—228° schmelzen.

Die Platinbestimmung ergab:

0·5122 *g* bei 100° getrocknetes Salz gaben 0·1376 *g* Pt.

Daher:

	Berechnet für $(C_{10}H_9NO)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt.....	26·76%	26·86%

Das Sulfat wurde erhalten durch Lösen der freien Base in verdünnter Schwefelsäure und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt; es bildet feine weisse Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind und einen Schmelzpunkt 86—87° zeigen.

Die Analyse ergab:

0·6103 *g* Salz verloren nach dem Trocknen 0·0478 *g* H_2O und lieferten bei der Schwefelsäurebestimmung 0·3128 *g* $BaSO_4$.

Daher:

	Berechnet für $(C_{10}H_9NO)_2H_2SO_4+2H_2O$	Gefunden
H_2O	7·96%	7·83%
H_2SO_4	21·68	21·55

Das Pikrat wird sehr leicht erhalten, indem man die freie Base durch Schütteln in Wasser löst und mit einer gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sich das schwerlösliche Salz sofort in schönen gelben Nadeln ausscheidet, die aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet den Schmelzpunkt 95—96° zeigen.

Zur Chemie des Corallins und Fuchsins

von

Prof. **Karl Zulkowski.**

Zu Anfang der Siebziger-Jahre habe ich mich mit einem damals neu aufgetauchten Farbstoffe, dem Corallin, beschäftigt, nachdem ich durch mehrere Arbeiten von Caro und Wanklyn zu der Überzeugung gelangte, dass dieses Handelsproduct die correspondirende Hydroxylverbindung des Rosanilins enthalten müsse. Es fiel mir schwer, diesen vermutheten Körper zu isoliren, weil seine Trennung und Reingewinnung von den harzigen Beimengungen, Kenntnisse, Erfahrungen und Geschick voraussetzte, die ich noch nicht besass. Meine Arbeit wurde auch dadurch beirrt und verzögert, dass Dale und Schorlemmer in diesem Rohfarbstoffe eine krystallinische Substanz, das Aurin, entdeckten, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{14}O_3$ entsprechen sollte, während ich eine Verbindung von der Formel $C_{20}H_{16}O_3$ erhofft hatte. Erst nachdem Gräbe und Caro durch Diazotirung des Rosanilins thatsächlich die von mir im Corallin gesuchte Verbindung darstellten, nahm ich die inzwischen aufgegebene Arbeit wieder auf und es gelang mir, das Aurin in völlig reinem Zustande zu erhalten und nachzuweisen, dass demselben nicht die Formel $C_{20}H_{14}O_3$, sondern $C_{19}H_{14}O_3$ zukomme und somit als Analogon des kurz vorher von Emil Fischer entdeckten Pararosanilins anzusehen sei.

Verschiedene aus Aurin dargestellte Abkömmlinge bestätigten auch die Richtigkeit dieser Formel.

Ich hatte aber ausser Aurin noch einen zweiten Bestandtheil des Corallins entdeckt, welcher mit demselben in vieler Hinsicht die grösste Ähnlichkeit besass und demgemäss in den

engsten genetischen Beziehungen zu stehen schien. Die Reindarstellung desselben war ungemein schwierig, das fortgesetzte Umkrystallisiren lieferte aber schliesslich ein Präparat, dessen Elementaranalyse zu der Formel $C_{20}H_{16}O_3$, also der homologen Verbindung des Aurins führte. Das Vorhandensein zweier homologer Aurine im Corallin war nichts Auffälliges und musste sogar nach Analogie des Handelsfuchsins erwartet werden. Seltsamerweise besass dieses Präparat ein ganz anderes Aussehen als das Aurin, denn es zeigte einen grünen Metallglanz, letzteres nicht. Es stand zu erwarten, dass zwei so nahe verwandte Substanzen auch in der äusseren Beschaffenheit einander ähneln sollten und thatsächlich beschrieben Caro und Gräbe das Aussehen ihrer sogenannten Rosolsäure, als ob sie *p*-Aurin unter Händen gehabt hätten. Verschiedene Abkömmlinge, die ich aus diesem Körper darstellte, führten zu widersprechenden Resultaten und standen mit obiger Formel nicht immer im Einklange. Nachdem aber auch die von Caro und Gräbe dargestellte Rosolsäure nicht immer glatte und unzweideutige Reactionen lieferte, so habe ich diesen Widersprüchen weniger Bedeutung beigelegt, mich vornehmlich auf die Ergebnisse der Analyse verlassen und den fraglichen Körper als Methylaurin bezeichnet, um ihn von dem aus Fuchsin erhaltenen Präparate zu unterscheiden. Ich habe aber nicht unterlassen, meinen Zweifeln Ausdruck zu geben, dass diese Substanz die wahre homologe Verbindung des Aurins sein könnte.[1]

Als dritten Bestandtheil des Corallins habe ich noch eine harzartige Substanz beschrieben, die sich wie ein Leukoproduct verhielt und durch Oxydation einen scheinbar amorphen, gelben Farbstoff lieferte, dessen wiederholte Analyse zu der Formel $C_{20}H_{14}O_4$ führte. Sie schien zu den damals entdeckten Phtaleïnen im Zusammenhange zu stehen und wurde daher kürzehalber als Corallin-Phtaleïn bezeichnet.

Das Corallin, dessen Darstellung ich nicht unwesentlich verbesserte, schien also der Hauptsache nach stets aus diesen drei Substanzen zu bestehen, und es war mir nicht möglich,

[1] Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd. LXXX, Abth. II S. 176.

den Vorgang befriedigend zu erklären, durch welchen alle diese Stoffe gebildet werden. Andere Chemiker, die eine Erklärung zu geben versuchten, haben sich die Sache etwas leichter gemacht, indem sie nur die Entstehung des Aurins im Auge behielten, als ob Corallin Aurin wäre. Emil und Otto Fischer sprachen seinerzeit die Ansicht aus, dass das von der Oxalsäure abgespaltene Kohlendioxyd im Entstehungszustande nach Art der Baeyer'schen Synthesen wirksam sein könnte, z. B.

$$3\,C_6H_6O+CO_2 = C_{19}H_{14}O_3+2\,H_2O.$$

Ich schloss mich dieser Ansicht an und glaubte ausserdem, dass der harzige Bestandtheil mit dem Auftreten von Ameisensäure zusammenhängen dürfte.

Diese Ansicht, welche einstens eine gewisse Berechtigung hatte und die ich dermalen nicht mehr theile, wurde später mit mehr oder weniger glücklichen Einwendungen bekämpft. Nencki und Schmid[1] wollen gefunden haben, dass Ameisensäure mit Phenol und Zinkchlorid zunächst Leukaurin bilde nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_6O+CH_2O_2 = C_{19}H_{16}O_3+2\,H_2O,$$

welches dann sofort zu Aurin oxydirt werde.

Diese Ansicht wird allgemein getheilt und seitdem in allen Büchern als unumstössliche Wahrheit hingestellt. Meine früheren und jetzigen Arbeiten haben viel eher das Gegentheil erwiesen. Die Ansicht, dass sich die Ameisensäure bei der Corallinbildung betheilige, ist schon sehr alt und ich habe schon vor mehr als 20 Jahren Versuche damit angestellt, aber stets mit negativem Erfolge. Durch die Angaben obiger Forscher wurde ich zur Wiederholung genöthigt und habe genau darnach gearbeitet, jedoch mit demselben Misserfolge als einstens. Es bildet sich allerdings eine dem Corallin ähnliche Substanz, aber so träge und in so winzigen Ausbeuten, dass ich darin unmöglich die Hauptreaction erkennen kann.

Die zwei einzigen Analysen Nencki's sind wenig darnach angethan, seine Ansicht zu beweisen. Erstens analysirte er

[1] Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 23 und 25.

kein krystallisirtes, sondern nur ein durch Fällung erhaltenes Präparat und zweitens ist der gefundene Wasserstoffgehalt von 5·34 und 5·16% sehr weit abstehend von dem theoretischen, der 4·83% beträgt.

Noch zweifelhafter wird Nencki's Hypothese durch folgenden Versuch:

Wenn man Leukaurin in geschmolzenem Phenol auflöst und eine dem letzteren gleiche Menge von concentrirter Schwefelsäure hinzufügt und auf 120° C. erhitzt, so färbt sich die Masse sofort braungelb und wird immer dunkler. Wenn man nach etwa 5 Stunden, wo die Farbentiefe ihr Maximum erreichte, diese Schmelze in Wasser giesst, so entsteht eine starke Fällung eines gelben Farbstoffes, der einen prachtvoll grünen Metallglanz besitzt, mit Ätzkali ebenfalls carminroth wird, aber kein Aurin ist.[1] Letzteres ist bekanntlich ohne Metallglanz und krystallisirt ungemein leicht, während der neue Körper einen grünen Metallglanz zeigt, ein mikrokrystallinisches Gefüge besitzt und trotz aller Mühe in keinen deutlichen Krystallen erhalten werden konnte.

Die Oxydation des Leukaurins durch den Luftsauerstoff unter Mitwirkung eines wasserentziehenden Mittels verläuft demnach ganz anders, als dies Nencki vermuthet hatte.

Obzwar durch alle meine früheren Arbeiten über das Corallin dieser Gegenstand bei weitem nicht erschöpft wurde und sowohl der Darstellungsprocess, als auch das chemische Verhalten einiger Corallinbestandtheile keine befriedigende oder vollständige Aufklärung gefunden haben, so habe ich doch die Fortsetzung dieser Arbeit aufgegeben, in der Hoffnung, dass sich dieses Gegenstandes andere Fachgenossen bemächtigen und einer endgiltigen Lösung zuführen dürften. Diese Erwartung hat sich freilich nicht bewahrheitet, weil das Interesse an einem so wenig benützten Farbstoffe schwand und weil mit der Lösung der Rosanilinfrage auch die des Aurins entschieden schien.

[1] Es ist unglaublich, was alles für Aurin gehalten wird. Dieser Körper ist noch so wenig gekannt, dass Nietzki in seiner Chemie org. Farbstoffe, J. 1894, sagen konnte: Aurin bildet dunkelrothe, rhombische Krystalle oder grünglänzende, rothe Nadeln. Der Nachsatz ist unrichtig.

Im Laufe der Zeit hatten sich die Vorräthe jener Substanzen, die ich aus Corallin gewann, durch Geschenke an verschiedene Lehrkanzeln sehr gemindert und ich war bemüssigt, mich wieder mit der Darstellung des Corallins und seiner Trennung zu befassen, um die Abgänge zu ergänzen.

Ich ersann eine viel einfachere und zweckmässigere Trennungsmethode, und als ich selbe anzuwenden begann, konnte ich kein Methylaurin finden(!); Substanzen, die ich einst nur als harzige Massen kannte, traten krystallinisch auf, kurz, das Bild war vollständig geändert. Zu selbiger Zeit wurde ich von einem Fachgenossen um die Überlassung von Methylaurin oder um die Angabe seiner Darstellung ersucht und ich selbst war ausser Stande, diesen fraglichen Körper wieder zu gewinnen. In dieser peinlichen Verlegenheit war ich genöthigt, mich mit der Chemie des Corallins eingehend zu befassen und es dauerte ziemlich lange, bis ich gefunden hatte, dass nicht die neue Trennungsmethode, nicht die Art der Darstellung, sondern die viel grössere Reinheit des verarbeiteten Phenols die Schuld an diesen Veränderungen trage.

Vor 16 Jahren verwendete ich englisches Phenol, welches in Flaschen als krystallinische Masse zur Versendung kam und leicht zerfliesslich war.

Das jetzt erzeugte Phenol wird in eisernen Fässern versandt und ist so hart, dass es wie geschmolzener Alaun herausgemeisselt werden muss. Die geöffneten Fässer können viele Wochen in den Magazinen lagern, ohne dass das Phenol die Eigenschaft des Zerfliessens zeigt. Es ist diesmals viel reiner als ehedem.

Da mir an der Gewinnung des sogenannten Methylaurins sehr viel gelegen war, so ging mein Bestreben zuerst dahin, jenen Körper ausfindig zu machen, der mit Phenol vereint, seine Entstehung verursacht. Nachdem dies gelungen, fand ich zu meiner grössten Befriedigung, dass das käufliche, offenbar aus unreinem Phenol hergestellte Corallin ein sehr ausgiebiges Material für die Gewinnung jenes Körpers sei und ausserdem einige andere höchst interessante Substanzen enthalte.

Des Vergleiches halber verschaffte ich mir parafreies Fuchsin, unterwarf dasselbe der Diazotirung und erhielt zu

meinem grössten Erstaunen nicht Gräbe-Caro's Rosolsäure ($C_{20}H_{16}O_3$), sondern ein Gemisch von Substanzen, welche offenbar die Homologen derjenigen Verbindungen darstellen, die ich kurz vorher aus käuflichem Corallin abzuscheiden vermochte.

Diese ans Wunderbare grenzenden Ergebnisse werfen ein neues Licht auf die Zusammensetzung des Handelsfuchsins, die Chemie des Aurins und Rosanilins, welche neuerdings eine Streitfrage geworden. Mit der Synthese des Rosanilins glaubte man auch den Bau seines Moleküls vollständig erkannt zu haben, aber man war doch später genöthigt, die bereits eingelebte Fischer'sche Formel gegen eine andere umzutauschen, welche Nietzki aus theoretischen Gründen für ebenso berechtigt hielt. Wenn man die in letzter Zeit von Herzig und Smoluchowski erschienene Abhandlung »Zur Kenntniss des Aurins« in Betracht zieht,[1] so ist auch diese Formel nicht im Stande, gewisse Reactionen zu erklären.

Aus diesen vorausgeschickten geschichtlichen Auseinandersetzungen ergeben sich deutlich die Umrisse vorliegender, äusserst schwierigen Arbeit, die mich längere Zeit beschäftigte und die ich so weit geführt habe, dass es Niemandem schwer fallen dürfte, den abgerissenen Faden aufzunehmen und aus der Fülle von neuen Thatsachen den geheimnissvollen Bau des Rosanilin- oder Aurinmoleküls zu erschliessen.

Darstellung des Corallins.

Bei der Bereitung dieses Rohfarbstoffes habe ich mich anfänglich an meine früher gemachten Angaben gehalten und später einige Änderungen in den Mengen der Rohstoffe vorgenommen, um den Einfluss derselben auf die Ausbeute und die Beschaffenheit des Corallins kennen zu lernen. Da sich jedoch die Höhe der Temperatur, die Erhitzungsdauer und viele andere Factoren sehr fühlbar machen und die Bedingungen, unter denen man arbeiten will, bei der Länge der Zeit nicht so

---

[1] Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd, CIII, Abth. II. b. Jänner 1894.

strenge eingehalten werden können, so war die vorgenommene Änderung in den Mischungsverhältnissen nicht so sicher zu erkennen. Auf Grund vielfacher Versuche habe ich folgendes Verfahren als das beste befunden:

Man bringt 1 *k* Phenol in einen geräumigen Kolben, setzt 0·6 *k* concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt die Mischung nachträglich noch einige Stunden auf dem Wasserbade, um die Bildung des Sulfophenols zu Ende zu führen. Hierauf schliesst man den Kolben mit einem Korkstöpsel, durch welchen ein Stück Glasrohr als Rückflusskühler und ein Thermometer hindurchgehen. Man trägt anfänglich 200 *g* entwässerte Oxalsäure ein, erhitzt die Mischung auf einer Eisenschale auf etwa 120° bis 125° C., und wenn die Entwicklung des Gasgemisches von Kohlensäure und Kohlenoxyd nachgelassen hat, werden weitere 200 *g* entwässerte Oxalsäure hinzugesetzt. Bei stattgefundener Abnahme der Gasentwicklung wird die dritte und letzte Portion von ebensoviel Oxalsäure eingetragen und der Process unterbrochen, sobald ein nochmaliges Nachlassen der Reaction zu bemerken ist. Die ganze Arbeit beansprucht 5—6 Tage, weil sie während der Nachtzeit unterbrochen werden muss und dabei viel Zeit verloren geht, um den Process wieder in vollen Gang zu bringen. Da sich hierbei immer Ameisensäure bildet, so wird selbe in dem Kühlrohr verdichtet und tropft zurück. Dieser minder reactionsfähige Körper dürfte meines Erachtens weniger zur Entstehung von primären, sondern von secundären Bildungen Veranlassung geben. Ohne dieses Rückflussrohr fand ich die Ausbeute an Corallin merklich geringer, aber es enthielt weniger Nebenproducte. Dasselbe habe ich auch wahrgenommen, wenn bei etwas höherer Temperatur, also schneller gearbeitet wurde.

Nachdem der Darstellungsprocess lange dauert und eine mehrmalige Unterbrechung erheischt, wobei der Luft Gelegenheit geboten wird, durch einige Zeit oxydirend einzuwirken, so würde man wahrscheinlich eine Schmelze von anderer Beschaffenheit erhalten, wenn man die Arbeit in einem Zuge beendigen könnte, namentlich wenn man gleichzeitig ein indifferentes Gas, z. B. Kohlendioxyd oder Wasserstoff hindurchleiten würde.

Die fertige Schmelze wird in viel heisses Wasser gegossen und nach dem Abkühlen die saure, phenolhaltige Flüssigkeit abgegossen. Der weiche, metallischgrüne Rückstand wird mehrmals ausgekocht und das Ganze nach jeder solchen Arbeit abkühlen gelassen, damit sich das hiebei gelöste Aurin wiederum ausscheiden könne. Beim Abgiessen der heissen Waschflüssigkeit würde sonst viel Aurin verloren gehen. Wenn dann der Rückstand hart und klingend geworden, die Waschlaugen wenig gefärbt sind, wird dieses Reinigungsverfahren eingestellt.

Die Ausbeuten sind bei Einhaltung der gleichen Bedingungen auffallend übereinstimmend und beziffern sich auf circa 47%.

Die grossen Ausbeuten von 60—70%, die ich einst erhielt, konnte ich nicht mehr erzielen und ich schreibe dies der grösseren Reinheit des jetzigen Phenols zu. Die Begleiter desselben sind, wie es scheint sehr reactionsfähig und bilden mehr Nebenproducte.

Trennung der Corallinbestandtheile.

Einstens habe ich das Rohproduct in Ätznatron gelöst und durch Einleiten von Schwefeldioxyd einen Körper von harziger Beschaffenheit abgeschieden, während in der hellgewordenen Flüssigkeit hauptsächlich krystallinische Stoffe gelöst waren neben anderen Substanzen, die dem Aurin ähnelten, aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Die Krystallisation der ersteren wurde dadurch erschwert und auch deren Ausbeute erheblich verringert.

Die so erhaltene schwefligsaure Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und die Farbstoffe zunächst als Sulfitverbindungen erhalten, die durch längere Erhitzung auf 120° C. entschwefelt werden mussten. Dabei findet stets eine Oxydation statt, es bilden sich aus den Sulfiten zum Theil Sulfate, die auf diesem Wege nicht ihre Schwefelsäure verlieren. So reactionsfähige Substanzen, wie das Aurin und seine Begleiter, vertragen diese Behandlung nicht gut und es sind gewiss zu den ursprünglichen Bestandtheilen des Corallins noch deren Zer-

setzungsproducte hinzugekommen, welche die Trennung erschwert und die Erkenntniss getrübt haben.

Nachdem Aurin einen ausgesprochenen phenolartigen Charakter besitzt, so gerieth ich auf die glückliche Idee, dasselbe aus der alkalischen Corallinlösung mittelst Kohlendioxyd niederzuschlagen und dadurch von anderen saurer reagirenden Stoffen zu trennen.

Dies gelang, und ich arbeitete von nun an in folgender Weise:

Das ausgekochte und zerkleinerte Corallin wurde in einer heissen Ätznatronlösung gelöst. Zu diesem Behufe wurden auf 1 Theil desselben, 20 Theile Wasser in einer grossen Schale erhitzt, darin $^1/_4$ Theil Fabriksätznatron gelöst und der Farbstoff unter Umrühren allmälig eingetragen und so lange erwärmt, bis man mit dem Rührstabe keine festen Theilchen wahrnehmen konnte. Sodann wurde die Flüssigkeit in ein hohes Gefäss klar abgegossen und durch dieselbe mittelst mehrerer Kipp'scher Apparate Kohlendioxyd hindurchgeleitet.

Wenn das Ätznatron in das Monocarbonat umgewandelt erscheint und die Bildung des Bicarbonates anfängt, so schlägt sich ein dunkelcarminrother, krystallinischer Niederschlag ab, wobei die anfänglich tiefrothe Flüssigkeit immer heller wird. Von Zeit zu Zeit wird ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht und aus der Farbe der sich ausbreitenden Flüssigkeit das Ende der Fällung beurtheilt. Erscheint der Flüssigkeitsring nur schwach röthlich, dann hat die ganze Flüssigkeit eine weinrothe Farbe und die Fällung des Aurins ist als beendet anzusehen.

Wenn man sich der Grenze der Fällung nähert, so tritt ein neuer mikrokrystallinischer, hellrother Körper auf, der sich nur schwierig zu Boden setzt und daher die Flüssigkeit trübe erhält. Er wird durch Kohlensäure schwieriger gefällt, ist daher in dem vorher erhaltenen Niederschlage in verhältnissmässig geringer Menge enthalten. Die Gesammtmasse des durch Kohlensäure erhaltenen, schön krystallinischen Niederschlages wird auf ein Kattunfilter gebracht, kräftig abgesaugt, aber nicht gewaschen. Die bröcklig gewordene Masse vertheilt man dann in Wasser, setzt Essigsäure hinzu, um die anhängende Lauge

von Natriumbicarbonat zu zersetzen und erkennt an dem Farbenumschlag sehr leicht, wann die Zersetzung beendet ist.[1] Diesen Krystallbrei bringt man aufs Neue auf ein Kattunfilter und wäscht denselben mit heissem Wasser so lange, bis alles Alkali entfernt ist.

Wenn das Phenol rein war und der Fällungsprocess nicht zu lange gedauert hat, so ist das durch diese Fällung erhaltene Aurin wohl nur mit wenigen Procenten fremder Substanzen vermischt. Die Ausbeute an diesem Rohaurin ist wenig schwankend und beträgt etwa 260 *g* auf 1 *kg* Phenol.

Um es in schönen Krystallen zu erhalten, wird es in so viel kochendem Weingeist gelöst, dass man eine 5-procentige Lösung erhält. Diese wird in der Krystallisirschale in noch heissem Zustande mit $^1/_4$ Volum heissen Wassers unter Umrühren verdünnt, damit die Krystallisation bald eintrete. Die Flüssigkeit behält ihre Krystallisirfähigkeit bei, bis fast die ganze Menge des Aurins auskrystallisirt ist und bei genügender Reinheit des Phenols sind die einzelnen Fractionen vollkommen gleich aussehend. Erst am Schlusse der Krystallisation tritt eine geringe Menge eines harzigen, metallisch-grünen Satzes auf, der ein Gemenge von Aurin und des früher erwähnten, durch Kohlensäure schwieriger fällbaren Körpers ist.

Die erhaltenen Aurinkrystalle sind gewöhnlich sehr gross, ziemlich gut ausgebildet, haben eine granatrothe Farbe und blauen Flächenschimmer.

Einstens, da ich die Trennung der Corallinbestandtheile mit Schwefeldioxyd vornahm, traten bei der Krystallisation des gefällten Rohaurins immer zwei krystallinische Substanzen auf, nämlich Aurin und eine zweite, die ich — wie bereits erwähnt — für ein Isomeres der Rosolsäure hielt.

Diesmal erhielt ich aber immer nur ein einziges deutlich krystallinisches Product, das Aurin. Nur aus den allerletzten Mutterlaugen konnte ein Begleiter des Aurins von metallisch-grünem Aussehen in geringer Menge erhalten werden. Das Ausbleiben dieses zweiten, leicht krystallinischen Körpers gab

[1] Statt Essigsäure darf man nicht Salzsäure nehmen, weil Aurin dieselbe bindet.

die Veranlassung zu weitläufigen Untersuchungen. Es wurde die Darstellungs- und Trennungsmethode abgeändert, die alte Methode wiederum benützt, aber stets mit gleichem Erfolge. Ich gelangte schliesslich zu der Überzeugung, dass der Grund in der jetzigen Reinheit des Phenols gelegen sei und habe die Richtigkeit dieser Ansicht durch Versuche bestätigt gefunden, wovon später die Rede sein soll.

Über die Nebenproducte des Corallins.

In der weinrothen Flüssigkeit, die nach dem Ausfällen des Aurins durch Kohlensäure zurückbleibt, sind die Begleiter desselben von mehr saurer Beschaffenheit enthalten, die sich schwieriger oder gar nicht mit Kohlensäure, wohl aber durch Salzsäure niederschlagen lassen. Durch letztere erhält man einen orangegelben Niederschlag, den man auf dem Filter nur mit kaltem Wasser waschen darf, weil er sonst harzartig zusammenschmilzt. Das gewaschene Product darf daher auch nur bei Zimmertemperatur getrocknet werden. Es stellt dasselbe im trockenen Zustande ein orangegelbes Pulver dar, welches unter dem Mikroskope ein krystallinisches Gefüge zeigt. Dasselbe löst sich sehr leicht schon in schwächerem Weingeist mit braungelber Farbe auf und diese Lösung wird mit alkalischen Substanzen intensiv carminroth gefärbt. Sie gibt beim Verdunsten keine Krystalle, sondern nur eine harzartige, metallischgrüne Masse. Nur ein einzigesmal krystallisirte aus derselben ein farbloser Körper in geringer Menge heraus, welcher näher untersucht werden konnte. Die Untersuchung dieses Farbstoffes hat mir unsägliche Schwierigkeiten bereitet, wegen seiner harzigen Natur, dem Mangel an Krystallisirbarkeit und seiner geringen Reactionsfähigkeit. Es hat sich später herausgestellt, dass derselbe ein Gemenge zweier gelber Farbstoffe und zweier farbloser Körper sei.

Der eine der letzteren hat eine ausgeprägt harzige Beschaffenheit, die sich nicht nur auf dieses Gemenge, sondern auch auf das Corallin als Ganzes überträgt. Es gelang mir, die zwei farblosen Substanzen auf folgende, ziemlich umständliche Weise abzusondern. Das mit Salzsäure niedergeschlagene Gemenge wurde in Ätznatronlösung gelöst und mit Schwefel-

dioxyd behandelt. Es trat zunächst Entfärbung ein und darnach schieden sich allmälig farblose Krystalle in so grosser Menge ab, dass das Ganze einen Krystallbrei darstellte. Wird dieser rasch abfiltrirt, so scheidet das Filtrat beim Stehen oder Verdünnen einen anderen farblosen Körper ab, der aus lauter mikroskopisch kleinen Kügelchen besteht und von ausgesprochen harziger Beschaffenheit ist. Diese Trennung ist indess keine scharfe, sondern jede Fraction enthält stets eine gewisse Menge der anderen Substanz. Diese zwei Fällungen sind jedenfalls Sulfite, weil ihre alkalischen Lösungen, mit Schwefelsäure übersättigt, einen starken Geruch von Schwefeldioxyd entwickeln. Der erste Körper, welcher mit α bezeichnet werden soll, ist neu und wurde früher von mir nie beobachtet, der zweite harzartige hingegen, welcher mit β bezeichnet werden soll, ist derjenige, den ich einstens aus Corallin abschied und dessen Oxydationsproduct ich als Corallinphtaleïn bezeichnete.

Eine Reinigung der krystallinischen α-Substanz gelingt auf folgende Art: Man löst dieselbe in noch feuchtem Zustande in etwa $^1/_4$ Theil Ätznatron unter Anwendung von soviel Wasser auf, dass diese Flüssigkeit beiläufig 5 Procente der Substanz enthält. Diese alkalische und rothgefärbte Flüssigkeit wird mit Kohlendioxyd solange behandelt, bis sie ihre frühere Farbe eingebüsst und die Farbe eines dunklen Bieres angenommen hat. Der hierbei in kleiner Menge entstandene flockige Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat in ein hohes Becherglas gebracht. Nun setzt man Salzsäure in kleinen Mengen unter Umrühren hinzu, wobei Kohlendioxyd entweicht. Um jeden Überschuss zu vermeiden, wird die Säure gegen Ende nur in verdünntem Zustande angewendet. Sollten bei dieser Neutralisation harzige Flocken zum Vorschein kommen, so müssen diese mit dem Glasstabe sogleich entfernt werden. Endlich gelangt man zu einem Punkte, wo die Flüssigkeit zu opalisiren beginnt und dann wird der weitere Säurezusatz eingestellt. Gleich darauf beginnt sich die Flüssigkeit stark zu trüben und es fallen nadelförmige Krystalle in solcher Menge nieder, dass das Ganze zuweilen zu einem Krystallbrei erstarrt. Da gegen das Ende auch der zweite Körper herauszufallen beginnt, so wartet man dasselbe gar nicht ab, filtrirt den noch

in Vermehrung begriffenen Niederschlag rasch ab, wäscht ihn mit Wasser, saugt letzteres ab und lässt ihn schliesslich in der Luftleere bei Zimmertemperatur trocknen. In dem Filtrate setzt sich die Abscheidung noch fort, aber dieser Fraction ist schon sehr viel des anderen Körpers beigemengt. Filtrirt man den gebildeten Satz ab, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, wobei sich ein starker Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar macht, so entsteht neuerdings ein Niederschlag, der aus lauter mikroskopisch feinen Kügelchen besteht und der zweite scheinbar amorphe, mit β bezeichnete Körper ist. Wird dieser abfiltrirt, so entsteht in einiger Zeit von selbst eine Fällung, die sich noch längere Zeit wiederholt und ein immer weisseres und reineres Aussehen zeigt. Diese einzelnen Fractionen können abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und in der Luftleere bei Zimmertemperatur getrocknet werden.

In gleicher Weise muss die zweite, mit Schwefeldioxyd erhaltene harzige Fraction behandelt werden, um zu einem reineren Präparate zu gelangen. Wird die mit Kohlensäure behandelte Lösung mit Salzsäure angesäuert, so entstehen wiederum nacheinander Niederschläge von zunehmender Reinheit. Die ersten unreineren werden beseitigt, die späteren reinen nach gründlichem Waschen bei Zimmertemperatur getrocknet.

Welche Rolle das Kohlendioxyd bei diesem Trennungsprocesse spielt, ist mir nicht bekannt, aber ohne demselben bewirkt die Salzsäure keine Trennung.

Untersuchung dieser beiden farblosen Nebenproducte des Corallins.

Der krystallinische Körper α löst sich ungemein leicht in 50-procentigem Weingeist auf und es krystallisirt aus dieser Lösung eine Substanz in schönen, tafelförmigen Krystallen heraus. Diese Auflösung scheint mit einer chemischen Veränderung verknüpft zu sein, denn die Flüssigkeit wird auffallend dunkel, reagirt sauer, ohne dass Schwefelsäure oder schwefelige Säure nachzuweisen wäre und eine ziemliche Menge der Substanz verharzt. Die erhaltenen Krystalle erleiden durch Erhitzung einen Verlust von etwa 10 Procenten und werden dabei matt. Die Analysen der lufttrockenen Substanz

lieferten keine hinreichende Übereinstimmung, wohl aber die der erhitzten Krystalle, nämlich:

			$C_{19}H_{14}O_4$ verlangt
C.....	74·62	74·82	74·51
H.....	4·52	4·64	4·57

Wie bereits erwähnt wurde, hat das rohe Nebenproduct des Corallins bei angestellten Krystallisationsversuchen ein einzigesmal weisse Krystalle in geringer Menge geliefert. Die Analyse derselben lieferte dieselbe Zusammensetzung, nämlich:

C.....	74·49
H.....	4·77

Es ergibt sich daraus, dass diese Substanz schon ursprünglich da war und nicht erst durch die Behandlung mit Schwefeldioxyd gebildet wurde.

Wie man sieht, ist selbe um ein Atom Sauerstoff reicher, als das Aurin und soll kürzehalber als α-Aurinoxyd bezeichnet werden. Werden die erhitzten Krystalle in 50-procentigem Weingeist gelöst, so krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung eine Substanz in perlmutterglänzenden Blättchen heraus, welche Krystallwasser enthält, das bei 100° C. entweicht.

Die Trocknung derselben lieferte 10·5% Wasser und die Elementaranalyse der getrockneten Substanz mehrfacher Abstammung ergab die vorige Zusammensetzung, nämlich:

	a	*b*	$C_{19}H_{14}O_4$ verlangt
C.....	74·47	74·90	74·51
H.....	4·53	4·62	4·57

Den wasserhaltigen Krystallen kommt also die Molecularformel $C_{19}H_{14}O_4+2$ aq zu, welche 10·58% Wasser erfordert, was mit der gefundenen Menge vollkommen übereinstimmt. Ich habe diesen Körper bei meiner früheren Corallinarbeit nicht übersehen, denn die noch vorhandenen Nebenproducte aus jener Zeit habe ich neuerdings in Arbeit genommen und gefunden, dass sie nur die β-Substanz enthielten.

Auch im käuflichen Corallin enthielt der nach der Fällung des Aurins zurückbleibende Rest nur diese Verbindung und es scheint das Auftreten dieser beiden mit der Reinheit des Phenols zusammenzuhängen.

Die β-Substanz, die ich nach der Abscheidung des krystallinischen α-Aurinoxydes in mehreren Fractionen von verschiedenem Reinheitsgrade erhielt, widerstand allen Krystallisationsversuchen und man konnte nur harzige Massen bei der Verdunstung des Lösungsmittels erhalten. Es wurde daher von einer weiteren Reinigung Umgang genommen und die reinste Fraction in Untersuchung gezogen. Sie stellte ein schwach rosa gefärbtes Pulver dar, welches unter dem Mikroskope betrachtet, aus kugeligen Gebilden bestand, die ein strahlig krystallinisches Gefüge zeigten. Die Kugelform erklärt sich also durch die centrische Anordnung von feinen spiessigen Krystallen. Die Trocknung dieses Körpers wurde theils in der Luftleere bei Zimmertemperatur, theils durch Erhitzung auf 100°C. vorgenommen. Im letzteren Falle schmolz derselbe wie ein Harz zusammen.

Die Analyse des nach beiden Arten getrockneten Körpers mehrfacher Abstammung lieferte:

	a		$C_{19}H_{14}O_4$ verlangt
C	74·02	74·26	74·51
H	4·86	4·48	4·57

Die aus den alten Vorräthen abgeschiedene Substanz dieser Art enthielt ebenfalls

	b
C	74·34
H	4·64

Diesen Resultaten zufolge hätte diese Substanz die Zusammensetzung des α-Aurinoxydes und soll demgemäss als β-Aurinoxyd bezeichnet werden. Da dieselbe nicht durch Krystallisation gereinigt werden konnte, so ist diese Zusammensetzung wohl etwas zweifelhaft, indess doch sehr wahrscheinlich, wie sich später ergeben wird. Diese β-Verbindung hatte

ich einst nur als harziges, unreines Nebenproduct gekannt, als ich noch das Aurin mittelst Schwefeldioxyd trennte. Das Oxydationsproduct desselben, das ich mittelst mangansaurem Natron erhielt, zeigte eine auffallende Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung, obzwar es auch keine Reinigung durch Krystallisation zuliess. Die Analysen führten stets zu der Formel $C_{20}H_{14}O_4$, die der Zusammensetzung des Phenolphtaleïns entspricht, so dass ich in dem ursprünglichen Körper eine dem Phenolphtalin verwandte Substanz vermuthete. Die nunmehrigen Resultate machen diese Auffassung sehr unwahrscheinlich.

Verhalten der Aurinoxyde gegen oxydirende Substanzen und gegen nascirenden Wasserstoff.

Diese beiden Verbindungen verhalten sich gegen oxydirend wirkende Substanzen sehr ungleich. Die α-Substanz wird in alkalischer Lösung durch Ferridcyankalium und durch mangansaures Natron kaum angegriffen und ich konnte den ursprünglichen Körper mit allen seinen Eigenschaften und seiner ursprünglichen Zusammensetzung wieder zurückgewinnen. Die β-Substanz verhält sich jedoch wie eine Leukoverbindung, ist in alkalischer Lösung sehr luftempfindlich und wird insbesondere durch die früher genannten Stoffe intensiv violettroth. Aus dieser oxydirten Lösung lässt sich durch eine Säure ein dem Eisenhydroxyd ähnlicher, schleimiger, sehr schwer filtrirbarer Farbstoff herausfällen. Da dieser Körper nicht krystallisirfähig ist und keine sichere Reinigung zuliess, so unterliess ich dessen Elementaranalyse.

Viel wichtiger für die Beurtheilung des molecularen Baues erscheint das Verhalten der beiden Aurinoxyde gegen nascirenden Wasserstoff. Zu diesem Zwecke wurden diese zwei Substanzen sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung mit Zinkstaub anhaltend gekocht. Die aus diesen Lösungen gefällten und gereinigten Substanzen zeigten ihre frühere Beschaffenheit und Zusammensetzung. Der Wasserstoff vermochte weder Sauerstoff zu entziehen, noch sich anzulagern. Die Elementaranalyse lieferte nämlich für die Präparate aus

	α-Aurinoxyd	β-Aurinoxyd	$C_{19}H_{14}O_4$ verlangt
C.....	74·11	74·16	74·51
H.....	4·68	4·45	4·57

Verhalten der Aurinoxyde gegen Essigsäureanhydrid.

Ich nahm auf 5 *g* getrocknetes α-Aurinoxyd 15 *g* Essigsäureanhydrid, erhitzte $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade und goss diese Flüssigkeit in Wasser. Sie schied sich anfangs ölig aus, wurde aber gleich darauf krystallinisch. Aus Weingeist umkrystallisirt, erhielt ich herrliche, prismatische Krystalle folgender Zusammensetzung:

	a		*b*		$C_{23}H_{18}O_6$ verlangt
C.....	70·24	70·50	70·20	70·48	70·76
H.....	4·40	4·66	4·40	4·44	4·62

Dieser Körper ist somit das Diacetat des α-Aurinoxydes, und der Process der Acetylirung verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$C_{19}H_{12}O_2(OH)_2 + (C_2H_3O)_2O = C_{19}H_{12}O_2(O.C_2H_3O)_2 + H_2O$$

Die Acetylirung des β-Aurinoxydes wurde in gleicher Weise vorgenommen. Die mit Wasser erhaltene Fällung war von öliger Beschaffenheit und wurde erst nach zwei Tagen fest und körnig. Die weingeistige Lösung schied allmälig warzige oder blumenkohlartige Krystalle ab, welche einmal umkrystallisirt wurden. Die Analyse derselben lieferte:

	$C_{23}H_{18}O_6$ verlangt
C..... 70·58	70·76
H..... 4·51	4·62

Es entsteht somit ein Acetylproduct gleicher Zusammensetzung, daher beide Aurinoxyde zwei Hydroxylgruppen enthalten sollten.

Nach den Erfahrungen, die ich mit den farbigen Corallinbestandtheilen gemacht habe, sind selbe sehr reactionsfähig und daher nicht so leicht in unverändertem Zustande zu erhalten. Ich konnte mich daher nicht des Gedankens erwehren, dass es auch die ungefärbten Nebenproducte sein könnten und dass die für ihre Trennung angewendete schwefelige Säure irgend welche Veränderung herbeigeführt habe, somit noch sehr fraglich sei, ob diese beiden Aurinoxyde Bestandtheile des Corallins sind. Zur Beantwortung dieser Frage habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

Aus dem Corallin wurde in bekannter Art das Aurin mit Kohlendioxyd beseitigt und aus dem erhaltenen Filtrate die Nebenproducte mit Salzsäure herausgefällt, gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet.

Der orangegelbe Körper wurde vorher in der Luftleere entwässert, sodann mit der fünffachen Menge von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat eine Stunde unter gelindem Sieden erhitzt. Es trat sofort eine starke Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung ein, doch blieb sie bis zum Schlusse immer etwas bräunlichgelb. In Wasser gegossen, schied sich ein bräunliches Harz ab, welches allmälig bröcklig wurde. Nachdem selbes abfiltrirt, gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet wurde, löste ich dasselbe in kochendem Weingeist auf und entfärbte die schmutzig gefärbte Lösung durch Thierkohle.

Diese Lösung schied sofort schöne Krystalle ab, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen weiss erhalten wurden und in jeder Beziehung dem früher erhaltenen Diacetylproduct des α-Aurinoxydes glichen. Die Analyse bestätigte deren Indentität, denn sie ergab:

		$C_{23}H_{18}O_6$ verlangt
C	70·85	70·76
H	4·50	4·62

Die Mutterlauge dieser Verbindung schied ganz allmälig warzige Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren fast weiss erhalten wurden und im Aussehen dem Diacetylproducte des

β-Aurinoxydes glichen. Die Analyse bestätigte deren Intentität, denn sie ergab:

			$C_{23}H_{18}O_6$ verlangt
C.....	70·56	70·22	70·76
H.....	4 69	4·61	4·62

Ich habe schon früher erwähnt, dass ich in dem käuflichen Corallin nur ein einziges ungefärbtes Nebenproduct vorfand, welches das Aussehen des β-Aurinoxydes zeigte.

Um mich dessen zu vergewissern, habe ich den nach der Abscheidung des Aurins erhaltenen rothgefärbten Körper der Acetylirung in gleicher Weise unterworfen und erhielt durch Umkrystallisiren nur ein Acetylproduct, welches aus warzigen, weissen Krystallen folgender Zusammensetzung bestand:

	a	*b*
C.....	70·48	70·71
H...	4 67	4·44

Diese Substanz stimmt somit in der That im Aussehen und in der Zusammensetzung mit dem Diacetat des β-Aurinoxydes überein. Durch obige Untersuchung ist als erwiesen zu betrachten, dass bei der Darstellung des Corallins ein oder zwei ungefärbte Nebenproducte entstehen, welche die Zusammensetzung eines Aurinoxydes haben. Ob dies primäre oder secundäre Bildungen sind, lässt sich vorderhand nicht beantworten, ebenso ob diese Substanzen noch der Triphenylmethanreihe angehören.

Untersuchung der farbigen Nebenproducte des Corallins.

Wie früher erwähnt wurde, bleibt nach der mit Kohlensäure stattgefundenen Fällung des Aurins ein weinrothes Filtrat übrig, aus welchem sich mit überschüssiger Salzsäure ein orangegelber Niederschlag erhalten lässt, der die nicht durch Kohlensäure gefällten Nebenproducte enthält. Nachdem ich zwei farblose Substanzen daraus abscheiden konnte, so glaubte ich anfangs, dass die Farbe des Niederschlages von etwas Aurin herrühren dürfte, welches nicht vollständig ausgefällt wurde. Später schien es mir, als ob die Färbung von zwei

anderen Farbstoffen herrühre, deren Leukoproducte die beiden farblosen Aurinoxyde sind. Schliesslich gelangte ich zur Überzeugung, dass der gefärbte Niederschlag in der That zwei fremde Farbstoffe enthalte, die jedoch mit den Aurinoxyden in keinen oder nur sehr entfernten Beziehungen stehen.

Der eine dieser Farbstoffe hat einen phenolartigen Charakter, lässt sich aus seiner alkalischen Lösung mit Kohlensäure niederschlagen, jedoch schwieriger als das Aurin, ist also dem damit gefällten Aurin beigemengt, und zwar desto reichlicher, je länger der Fällungsprocess gedauert hat. Er lässt sich von dem Rohaurin trennen, wenn man die weingeistigen Mutterlaugen beim Umkrystallisiren so vollständig als möglich auskrystallisiren lässt. Die zurückgebliebene metallischgrüne, dickliche Masse wird in Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure behandelt, wobei das noch beigemengte Aurin herausfällt. Wann dieses ganz abgeschieden ist, lässt sich leider nicht erkennen, daher muss man das Kohlendioxyd jedenfalls so lange einwirken lassen, bis auch eine gewisse Menge des zweiten Farbstoffes mitgefällt wird, und erst die Analyse lehrt, ob die völlige Abscheidung des Aurins gelungen ist. Wenn dies nicht der Fall wäre, so müsste diese Behandlung wiederholt werden, da eine Reinigung durch Umkrystallisiren wegen der grossen Löslichkeit des Farbstoffes ausgeschlossen ist.

Nachdem der durch Kohlendioxyd erhaltene aurinhaltige Niederschlag abfiltrirt wurde, wird der neue Farbstoff aus dem Filtrate durch Essigsäure als prachtvoll zinnoberrother Niederschlag herausgefällt. Wegen seiner grossen Feinheit setzt er sich sehr schwer ab und lässt sich ungemein schwer filtriren. Wenn man aber die trübe Flüssigkeit auf dem Wasserbade handheiss macht, so zieht er sich zusammen, als ob eine Gerinnung stattgefunden hätte; er wird deutlich krystallinisch, lässt sich leicht filtriren und waschen.

Das gereinigte und bei Zimmertemperatur getrocknete Product stellt ein dem Colcothar ähnliches Pulver das, welches deutlich krystallinisch ist und beim Zusammendrücken grünen Metallglanz zeigt. Ein Umkrystallisiren ist mir niemals gelungen, denn es resultirte beim Verdunsten stets eine dickliche Masse, die schliesslich zu einem metallglänzenden Harz eintrocknete.

Die Trocknung des lufttrockenen Körpers lieferte 5·37% Wasser und die Elementaranalye nach der Trocknung:

	a		b
C	74·46	75·53	74·36
H	4·96	4·96	4·83

Ein weiterer Antheil dieses Farbstoffes ist in dem Filtrate des mit Kohlendioxyd gefällten Rohaurins enthalten und kann auf folgende Art erhalten werden: Diese Flüssigkeit wird in eine grosse Flasche gebracht, die nur zur Hälfte damit angefüllt sein darf und wird absatzweise mit Salzsäure unter starkem Umschwenken versetzt, wobei sich der Farbstoff in rothen Flocken unter Kohlensäure-Entwicklung abscheidet. Die Säureantheile setzt man nur immer dann hinzu, wenn die Gasentwicklung völlig nachgelassen hat. Man kommt bei diesem Neutralisiren zu einem Punkte, wo die Gasentwicklung bei weiterem Säurezusatz fast ganz aufhört und dann ist die Fällung auch beendet.

Das so erhaltene Fällungsproduct ist noch nicht rein, weil demselben andere, durch Salzsäure fällbare Substanzen in kleinerer Menge beigemengt sind, da es praktisch unmöglich ist, die Säureportionen sofort mit der ganzen Flüssigkeit zu mengen. Desshalb löst man den Rohfarbstoff in Natronlauge und fällt ihn mit Essigsäure, wobei die fremden Beimengungen in Lösung verbleiben, wenn man keinen grösseren Überschuss anwendet und rasch filtrirt. Ein vorheriges Anwärmen macht den Niederschlag krystallinisch und leicht filtrirbar.

Die Elementaranalyse eines so erhaltenen Präparates lieferte:

			$C_{20}H_{16}O_4$ verlangt
C	74·88	75·18	75·00
H	4·89	4·83	5·00

Dieser Körper, den ich auch aus käuflichem Corallin abscheiden konnte und zufällig sogar in Krystallen erhielt, scheint zu Aurin in keiner oder doch nur sehr entfernter verwandtschaftlicher Beziehung zu stehen, denn mit Anilin erhitzt, liefert er keinen blauen Farbstoff wie das erstere.

Wenn man das gefundene Wasser von 5·37% als Krystallwasser ansieht, so käme diesem neuen Farbstoffe die Molecularformel

$$C_{20}H_{16}O_4+aq$$

zu, welche 5·37% Wasser erfordert.

Die weingeistige Lösung desselben ist satter gefärbt und besitzt eine braungelbe Farbe, während eine Aurinlösung eine reine und helle Orangefarbe besitzt. Mit alkalischen Substanzen wird sie ebenfalls prachtvoll carminroth. Die metallischgrüne Farbe, welche das Corallin zeigt, rührt zum Theil von diesem Körper her und nicht vom Aurin, dem bekanntlich der Metallglanz abgeht.

Um die Richtigkeit der gefundenen Formel darzuthun, wurde auch das Hydroproduct dieses Farbstoffes dargestellt, indem eine schwach weingeistige Lösung desselben mit Essigsäure angesäuert, erhitzt und mit Zinkstaub unter Umrühren und zeitweiligem Anwärmen versetzt wurde. Die entfärbte Lösung wurde während des Filtrirens in Wasser einlaufen gelassen, wobei ein weisser, etwas harziger Niederschlag herausfiel, der jedoch durch 2—3-tägiges Stehen sandig wurde. Derselbe wurde abfiltrirt, in 60-procentigem Weingeist gelöst und mit Wasser so weit verdünnt, dass die harzigen Beimengungen herausfielen und die übrigbleibende Flüssigkeit eine lichte Farbe zeigte. Aus dieser krystallisirte ein Körper in deutlichen keilförmigen Krystallen heraus, welche in ihrem Aussehen an Leukaurin erinnerten.

Die Analyse derselben ergab:

		$C_{20}H_{18}O_4$ verlangt
C	74·82	74·53
H	5·59	5·59

wodurch die früher angenommene Zusammensetzung des Farbstoffes bestätigt wird.

Während derselbe sowohl durch Kohlensäure, als auch durch Essigsäure gefällt werden kann, ist der zweite, ebenfalls gelbe Farbstoff entschieden saurer und nur durch Salzsäure fällbar. Hat man also den ersteren mit Salzsäure vorsichtig

herausgefällt und abfiltrirt, so wird aus dem Filtrate desselben durch weiteren Salzsäurezusatz nicht mehr ein zinnoberrother, sondern ein bräunlichgelber, flockiger Niederschlag gefällt, der sich zu grösseren Massen zusammenballt und gleich einen grünen Metallglanz annimmt.

Salzsäure fällt aber auch die Aurinoxyde, jedoch erst dann, wenn sie im Überschusse vorhanden, so, dass durch eine fractionirte Fällung der Farbstoff allein abgesondert werden kann.

Die später erhaltenen Fällungen sind Aurinoxyde, die mit mehr oder weniger dieses Farbstoffes vermengt oder auch ganz farblos sein können.

Es gelang mir nicht, diesen zweiten deutlich krystallinischen Farbstoff durch Umkrystallisiren zu reinigen, weil er viel zu leicht löslich ist und beim Verdunsten seiner schwach weingeistigen Lösung schliesslich eine harzige, metallglänzende Masse zurücklässt. Er überträgt seinen Metallglanz auf das Corallin ebenso wie der früher beschriebene Farbstoff.

Die weingeistige Lösung desselben zeigt eine braungelbe, satte Farbe und nicht das schöne, helle Orange des Aurins. Sie wird mit alkalischen Substanzen ebenfalls intensiv carminroth. Es ist bemerkenswerth, dass dieser Körper, mit Anilin erhitzt, die Azulinreaction gibt wie das Aurin.

Es ist mir erst zu Ende dieser ganzen umfangreichen Arbeit geglückt, dieses Nebenproduct des Corallins sicher zu erkennen, habe aber noch keine Zeit gefunden, grössere Mengen abzusondern und seine sonstigen Eigenschaften zu studiren, die eine sichere Reindarstellung ermöglichen würden; desshalb begnügte ich mich mit einer einzigen Analyse, um über denselben einigermassen orientirt zu sein. Die Trocknung desselben lieferte 5·02% Wasser und die Analyse des getrockneten Präparates:

		$C_{22}H_{16}O_5$ verlangt
C	73·08	73·33
H	4·36	4·44

Wenn man das Wasser als Krystallwasser ansieht, so wäre die Molecularformel der lufttrockenen Substanz

$$C_{22}H_{16}O_5 + aq,$$

welche 4·76% Wasser verlangt. Der Vollständigkeit halber wurde noch ein Hydroproduct auf gleiche Weise wie bei dem vorher beschriebenen Farbstoffe dargestellt und dasselbe in farblosen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Die Analyse derselben lieferte:

		$C_{22}H_{18}O_5$ verlangt
C	73·28	72·93
H	4·91	4·97

Obzwar die Analyse dieses Leukoproductes die für den Farbstoff angenommene Formel bestätigen würde, so möchte ich für die Richtigkeit derselben doch keine Bürgschaft übernehmen, weil ich einen solchen Körper vorderhand in keinen Zusammenhang mit denjenigen Substanzen zu bringen vermag, die ich aus selbsterzeugtem und käuflichem Corallin, sodann aus Fuchsin herzustellen vermochte.

Bei der fractionirten Fällung des von diesem Farbstoffe herrührenden Filtrates gelangte ich zu einem ganz farblosen Niederschlag, der so deutlich krystallinisch war, dass ich in demselben das α-Aurinoxyd vermuthete. Eine Analyse des durch Umkrystallisiren gereinigten Präparates bestätigte diese Vermuthung, denn sie ergab 9·59% Wasser anstatt der theoretischen 10·52%, ferner

		$C_{19}H_{14}O_4$ verlangt
C	74·34	74·51
H	4·64	4·57

wodurch ein weiterer Beweis geliefert wird, dass sich dieser Körper in den Nebenproducten fertig vorfindet.

Untersuchung des käuflichen Corallins.

Da ich in dem selbsterzeugten Corallin kein Methylaurin vorfand und zu der Überzeugung gelangte, dass die Darstellungsweise diesbezüglich von keinem Einflusse sei, so suchte ich den Grund in der Beschaffenheit des Phenols. Es liegt der Gedanke nahe, dass das Homologe des Aurins aus einem Gemenge von Phenol und Orthokresol hervorgehen

sollte, und doch konnte ich mich nicht gleich entschliessen, einen Versuch in dieser Richtung zu unternehmen. Ich hatte nämlich schon vor vielen Jahren solche Gemische versucht und Producte erhalten, welche nichts Krystallisationsfähiges enthielten. Schliesslich schöpfte ich Verdacht in die Beschaffenheit des damals angewendeten Kresols, welches nicht wie jetzt in allen drei Modificationen zu erhalten war, sondern sehr wahrscheinlich nur ein Gemenge gewesen ist.

Ich verschaffte mir also reines Orthokresol, stellte ein Gemenge von einem Molekül desselben mit zwei Molekülen Phenol her, versetzte dasselbe mit circa $^2/_3$ Theilen concentrirter Schwefelsäure und ebensoviel entwässerter Oxalsäure.

Die Erhitzung geschah in sonst üblicher Weise, aber der Process verlief rascher als früher und war im Mittel aus drei Versuchen in 22 Stunden beendet. Die Ausbeute an Corallin war ebenfalls grösser, nämlich 60 Procent gegen 47 Procent; ein Beweis, dass diese Mischung reactionsfähiger ist.

Noch reactionsfähiger ist Orthokresol allein, welches eine Ausbeute von 73 Procente lieferte.

Die Trennung der Corallinbestandtheile wurde wieder mit Kohlendioxyd vorgenommen und lieferte einen Niederschlag, der auffallend dunkler als sonst erschien und die Gegenwart des gesuchten Körpers vermuthen liess. Die Ausbeute an dem gefällten Producte betrug 29 Procent; also auch mehr gegen früher, wo nur 26 Procent erhalten werden konnten.

Das durch Kohlendioxyd abgetrennte Gemisch der Nebenproducte besass das gleiche Aussehen wie dasjenige, welches aus dem mit reinem Phenol erhaltenen Corallin, abgeschieden wurde. Der mit Kohlendioxyd gefällte Farbstoff erschien viel schwerer löslich und dessen weingeistige Lösung zeigte eine hellere Färbung.

Die fractionirte Krystallisation dieses Productes lieferte zuerst einen zinnoberrothen, pulverigen, äusserst schwer löslichen Farbstoff; dann trat ein aurinähnlicher, auch noch ziemlich schwer löslicher Körper auf. Nach diesem schied sich eine messingglänzende Fraction aus, die ich an ihrem Aussehen als die gesuchte Verbindung erkannte und aus der letzten Mutterlauge krystallisirte schliesslich eine sehr leicht lösliche

Substanz, welche einen grasgrünen Metallglanz besass und deren weingeistige Lösung eine tief braungelbe Farbe zeigte. Alle drei Verbindungen gaben mit Ätzkali die carminrothe Färbung wie das Aurin.

Als ich diese 3 Fractionen durch Krystallisation weiter zu trennen versuchte, vermehrte sich die Zahl der Substanzen um weitere zwei.

Da ich wegen der Kostspieligkeit des Orthokresols nur 118 *g* gefällten Rohfarbstoffes zu erzeugen vermochte, so waren die Ausbeuten an den einzelnen Verbindungen bedenklich klein für eine gründliche Untersuchung derselben. Häufig merkte ich erst an den Analysen, dass manche dieser Substanzen noch eines Umkrystallisirens bedürfen würde, so dass das Resultat dieser Arbeit kein befriedigendes genannt werden konnte. Ich hätte mindestens 1 *kg* Corallin, das ist circa 0·5 *kg* gefällten Farbstoff zur Fortsetzung der Untersuchung nöthig gehabt. Aber soviel habe ich doch erkannt, dass zur Entstehung der gesuchten Verbindung Orthokresol nöthig sei und dass daher das einstens verarbeitete Phenol diesen Körper enthalten musste. Bevor ich an die Beschaffung des erforderlichen kostspieligen Orthokresols ging, untersuchte ich vorerst das käufliche Corallin in der Voraussetzung, dass zu dessen Darstellung wahrscheinlich ein minder reines, Orthokresol enthaltendes Phenol verwendet werden dürfte. Ich benützte ein Corallin der Berliner Anilinfarbenfabrik, welches unter der Bezeichnung »Aurin spirituslöslich« im Handel erscheint. Meine Vermuthung hat sich thatsächlich bestätigt, denn dieses Material enthält sehr viel von der messingglänzenden Verbindung; vielleicht mehr als von Aurin.

Ich schritt nun an die Trennung des käuflichen Productes und führte dieselbe in der früher beschriebenen Weise durch. Es wurden 2 *kg* in zwei Theilen in Arbeit genommen und jeder Theil für sich der Trennung durch Fällung und Krystallisation unterworfen.

Der mittelst Kohlendioxyd aus der alkalischen Lösung gefällte krystallinische Farbstoff betrug 30 Procent, sah auffallend dunkel aus und liess einen deutlich grünlichen Metallglanz erkennen. Seine Löslichkeit in Weingeist war grösser,

als bei selbst erzeugtem Corallin und die Farbe der Lösung auffallend dunkel. Er wurde in kochendem Weingeist gelöst und die ziemlich gesättigte Lösung mit soviel heissem Wasser versetzt, dass der Alkoholgehalt dadurch auf beiläufig 60 Volumprocente herabsank. Die so erhaltene Lösung enthielt ungefähr 10 Procente Farbstoff.[1]

Den nächsten Tag war die Lösung in einen Brei von langen spiessigen Krystallen verwandelt, welcher nach einigen Tagen abfiltrirt wurde. Aus der Mutterlauge schieden sich mehrere Fractionen von ganz eigenartigem Aussehen ab, die auf den ersten Blick erkennen liessen, dass sie Gemenge seien. Die Trennung der einzelnen Fractionen erforderte viel Mühe und Zeit und lieferte verschiedenartig aussehende Producte. Solche, welche ein gleiches Aussehen zeigten, wurden zusammengethan und für sich umkrystallisirt. Mit Hilfe der Elementaranalyse wurde der Gang controllirt und das Umkrystallisiren nur dann als beendet angesehen, wenn sich weder das Aussehen, noch die chemische Zusammensetzung der ersten und zweiten Krystallisation geändert hatten.

Auf diese Weise ist es mir gelungen das Vorhandensein von vier Substanzen sicher festzustellen und die Existenz einer fünften erscheint nur insofern zweifelhaft, da es mir wegen Materialmangels nicht möglich war einen Abkömmling darzustellen und aus dessen Zusammensetzung einen Rückschluss auf die Zusammensetzung des ursprünglichen Körpers zu ziehen. Indessen ist es mir später gelungen einen Körper dieser Zusammensetzung auch aus selbst erzeugtem Corallin abzusondern, sein Hydroproduct darzustellen und zu untersuchen, so dass nunmehr jeder Zweifel an der Existenz desselben beseitigt erscheint.

Erster Bestandtheil.

Der für mich wichtigste Bestandtheil war derjenige, der das Aussehen jener Verbindung besass, die ich vor Jahren unter

---

[1] In Zukunft würde ich den gefällten Farbstoff gleich mit 60-procentigem Weingeist behandeln und dadurch in eine leicht und schwer lösliche Partie trennen.

Händen hatte, als ein Isomeres der Rosolsäure erkannte und als Methylaurin bezeichnete.

Die durch Umkrystallisiren in reichlicher Menge erhaltene Substanz, bestand aus feinen Prismen, die im durchgelassenen Lichte eine tief rothbraune Farbe und oberflächlich einen grüngelben Metallglanz besassen. Die Farbe und der Metallglanz geben dem Ganzen eine braunrothe Färbung. Da die Analyse dieser Substanz stets einen um ein Procent geringern Kohlenstoffgehalt ergab, bei sonst richtigem Gehalte an Wasserstoff und Krystallwasser, so suchte ich den Fehler zunächst in der Analyse.

Sehr bald überzeugte ich mich, dass der Grund in der Substanz selbst zu suchen sei und ich verlegte mich auf das Umkrystallisiren. Dies geschah immer in der Weise, dass ich dieselbe in starkem, kochendem Weingeist löste und die Lösung mit heissem Wasser soweit verdünnte, dass der Alkoholgehalt auf etwa 60—70 Procente herabsank. Beim Abkühlen trat sofortige Krystallisation ein, oft so bedeutend, dass die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Jede solche Arbeit veränderte ein wenig das Aussehen dieser Substanz, sie wurde heller roth, der grünliche Metallglanz wurde schwächer und erfuhr eine Wandlung ins Messinggelbe. Die Analysen lieferten auch wechselnde Resultate, so dass ich der Meinung war, die Substanz sei leicht zersetzbar und vertrage diese Behandlung nicht.

Meine Aufschreibungen aus der Zeit meiner ersten Untersuchung erwähnen auch einer solchen Schwierigkeit; die Analyse lieferte auch anfänglich Zahlen, die ich nicht zu deuten vermochte, doch gelangte ich schliesslich zu Fractionen, deren wiederholte Analyse zu der Formel $C_{20}H_{16}O_8$ führte. Auch diesmal erhielt ich zuweilen eine Krystallisation, deren Analysen mit dieser Formel ziemlich gut übereinstimmten, aber ich wurde misstrauisch gemacht, weil das daraus erzeugte, besonders rein aussehende Hydroproduct andere, aber immer unzweideutige Resultate lieferte.

Nach vielen Mühen ist es mir endlich gelungen diesen Körper vollkommen rein und sehr schön krystallisirt zu erhalten. Die Analysen desselben, von Partien verschiedener Herkunft,

stimmten unter sich und mit denjenigen der Abkömmlinge auf das Beste überein.

	I.	II.	III.	IV.[1]	V.[2]	VI.[3]	
C	77·93	77·50	77·81	77·44	77·70	77·80	78·26
H	5·41	5·39	5·34	5·27	5·32	5·32	5·34

Diese Substanz enthält, wenn sie aus verdünntem Weingeist herauskrystallisirt, immer etwas Wasser, welches nicht in trockener Luft, wohl aber beim Erhitzen auf 100° C. entweicht und als Krystallwasser angesehen werden muss. Krystallisirt die Substanz aus absolutem Alkohol oder Eisessig, so ist sie wasserfrei. Die Wasserbestimmungen ergaben etwas schwankende Werthe, z. B.

4·42 5·48 5·49 5·65

Aus diesen Zahlen folgt, dass diesem Körper eine andere Zusammensetzung zukömmt, als ich einst angenommen hatte; sie entsprechen nicht der Formel $C_{20}H_{16}O_3$, sondern stimmen mit C_6H_5O überein.

Die erstere verlangt:

C.....78·94 H.....5·26

Die zweite verlangt:

C.....77·42 H.....5·37

Es ist selbstverständlich, dass die Molecularformel dieser Verbindung ein Vielfaches der aus der Analyse abgeleiteten Formel sein muss und es hat sich erstere aus der Untersuchung des Hydroproductes ergeben, wie später angegeben werden soll.

Es ist bis jetzt nicht möglich diese Zusammensetzung in eine Beziehung mit der Formel des Aurins zu bringen und es ist daher fraglich ob dieser neue, ohne Analogie dastehende Körper, der Triphenylmethanreihe angehört. Trotz dieser grossen Verschiedenheit in der Zusammensetzung sind seine

[1] Aus absolutem Alkohol auskrystallisirt.

[2] Aus Eisessig umkrystallisirt.

[3] Diese beiden Proben stammen aus jenem Corallin, welches aus Phenol und *o*-Kresol dargestellt wurde.

Eigenschaften denen des Aurins in manchen Fällen doch sehr ähnlich. Beide lösen sich in Weingeist mit heller Orangefarbe, die durch alkalische Substanzen in Carminroth übergeht. Beide haben einen phenolartigen Charakter und werden aus alkalischen Lösungen mit Kohlendioxyd gefällt. Beide liefern mit Salzsäure und Schwefelsäure schön krystallisirte Salze. Mit Wasser auf 240° C. erhitzt, liefern selbe Dioxybenzophenon und durch Erhitzung mit alkoholischem Ammoniak auf 180° C. eine Base, deren Salze die Farbe des Fuchsins zeigen. Dagegen zeigt sich wieder eine Verschiedenheit bei der Herstellung der Hydrocyan-, der Acetylderivate u. s. w., so dass ich schon früher meine Bedenken über die vermeintliche Natur dieses Körpers ausgesprochen habe.[1]

Eine andere Verschiedenheit zeigt sich in dem Verhalten gegen siedendes Anilin.

Aurin liefert sehr leicht einen blauen Farbstoff, das Azulin, welches wohl nichts anderes als Triphenyl-*p*-Rosanilin sein dürfte; jener Körper hingegen wird zwar wohl gelöst, aber diese Lösung verändert ihre Farbe nicht. Dies hängt wohl mit dem Fehlen von Hydroxylgruppen zusammen, da es diese sind, welche beim Aurin auf das Anilin reagiren.

Von grösster Wichtigkeit für die Ermittlung der Molecularformel war die Leukoverbindung, welche ich in folgender Weise bereitet habe:

Es wurde der Farbstoff in 60procentigem Weingeist gelöst, Essigsäure und Zinkstaub zugesetzt, nachher solange erhitzt bis vollständige Entfärbung eintrat, was in wenig Minuten stattfand. Die Lösung wurde rasch durch ein Faltenfilter filtrirt und in Wasser einlaufen gelassen, wobei sich das Hydroproduct in schönen Nadeln abschied. Die abfiltrirte und gewaschene Substanz wurde schliesslich aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, wodurch dieselbe in blonden, zuweilen auch ganz farblosen Krystallen erhalten wurde, welche unter dem Mikroskope bald als Prismen, bald in Rhomben erschienen, aber stets die gleiche Zusammensetzung zeigten. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

[1] Sitzungsberichte der k. Akad. der Wissensch. in Wien, Abth. II. b., Bd. LXXXII, Jg. 1880, S. 599.

	a			*b*[1]		*c*
C.....	77·75	77·28	76·72	76·87	77·11	77·51
H.....	5·75	5·86	5·82	5·95	5·98	5·90

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{24}H_{22}O_4$, welche verlangt:

C.....77·00, H.....5·88.

Somit kommt dem ursprünglichen Körper die Molecularformel

$$C_{24}H_{20}O_4+aq$$

zu, die einen Krystallwassergehalt von 4·62 Procente beansprucht.

Von grösster Wichtigkeit erschien ferner das Verhalten dieses Farbstoffes zu Essigsäureanhydrid, das ich übrigens schon vor Jahren studirt hatte, aber nicht zu dem damals erhofften Biacetylderivat des Methylaurins gelangen konnte.[2]

Ich habe jetzt diese Arbeit wiederholt und die Acetylirung in der Weise durchgeführt, dass ich den vorher getrockneten Farbstoff mit der fünffachen Menge von Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat eine halbe Stunde kochte, wobei die entstandene orangegelbe Lösung allmählich eine helle citronengelbe Farbe annahm. Die Flüssigkeit in Wasser gegossen schied ein Harz aus, welches allmählich härter wurde und nach zwei Tagen eine sandige Beschaffenheit annahm. Dasselbe wurde abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, und da dieses Reactionsproduct fast dasselbe Gewicht als der in Verwendung genommene Farbstoff zeigte, so konnte gleich daraus geschlossen werden, dass derselbe keine Acetylirung erlitten habe.

Die weingeistige Lösung dieser Substanz schied strohgelbe blumenkohlartige Gebilde ab, welche behufs weiterer Reinigung nochmals in 80 procentigem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gelöst wurden.

---

[1] Stammt von einem Corallin, welches aus Phenol und Orthokresol erhalten wurde.

[2] Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd. LXXX, S. 182.

Diese Lösung schied sofort körnige Krystalle ab, welche nahezu farblos, aber nicht deutlich genug ausgebildet waren. Die Analyse derselben ergab:

			$C_{24}H_{22}O_7$ verlangt
C	68·05	68·05	68·24
H	5·45	5·36	5·21

Ein in derselben Weise vor Jahren dargestelltes Product enthielt

C	68·43	68·14
H	5·30	5·29

also fast genau dieselbe Zusammensetzung.[1]

Diese Verbindung ist offenbar durch Oxydation der siedenden Eisessiglösung und durch nachherige Wasseraufnahme des in Wasser gegossenen Reactionsproductes entstanden; daher auch das allmählige Erstarren und Sandigwerden der anfänglich harzigen Masse. Die ganze Umwandlung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$(C_{24}H_{20}O_4)+O_2+H_2O = C_{24}H_{22}O_7$$

Aus diesem Verhalten geht also hervor, dass dieser Farbstoff keine auf diesem Wege nachweisbare Hydroxylgruppen enthalte.

Nachdem dieser Farbstoff ein Hauptbestandtheil des käuflichen Corallins ist, so kann derselbe doch nicht als eine nebensächliche Verbindung angesehen und ohne Namen in die chemische Literatur eingeführt werden. Nachdem derselbe an einen von Runge entdeckten Farbstoff die Rosolsäure erinnert und seiner ungewöhnlichen Zusammensetzung zufolge von den beiden homologen Aurinen scharf unterschieden werden muss, so würde es sich empfehlen, denselben als Rosol zu bezeichnen.

Für die Erkennung der Natur des Rosols ist von grösster Bedeutung das Verhalten von Essigsäureanhydrid zu dem Hydroproducte desselben, welches ich vor 15 Jahren studirt hatte.[2]

---

[1] Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd. LXXX, S. 183.

[2] Ebenda, Bd. LXXX.

Wenn man Leukorosol bei Zimmertemperatur in Essigsäureanhydrid löst und einige Zeit im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure stehen lässt, so scheiden sich beim Verdunsten Krystalle und gleich nachher harzartige Massen ab. Die Krystalle zeigten die charakteristische Form des Leukaurins und eine damit ausgeführte Analyse bestätigte das Vorhandensein dieser Substanz. (!)

Wenn man hingegen Leukorosol mit Essigsäureanhydrid $^1/_4$ Stunde kocht, so scheidet sich durch Wasserzusatz eine harzige Masse aus, die mit Weingeist betropft, zu einem krystallinischen Pulver zerfällt. Die weingeistige Lösung desselben scheidet grosse spiessige Krystalle ab. Die durch Umkrystallisiren gereinigten enthielten:

			$C_{25}H_{22}O_7$ verlangt
C.....	69·16	69·25	69·12
H	5·49	5·29	5·07

Die Zahlen der zweiten Analyse kommen ziemlich nahe dem Triacetylproduct eines Körpers $C_{19}H_{16}O_4$, welches kürzlich Dr. Herzig und Smoluchowski durch Acetylirung des Aurins gefunden haben.[1]

Diese zwei Reactionen dürften also ergeben, dass das Rosol nur ein verhüllter Abkömmling des Aurins sei und dass in dem Moleküle des Rosols der ganze Atomcomplex des Aurins existire.

Zweiter Bestandtheil.

Nachdem die weingeistigen Lösungen des Aurins und Rosols eine helle Färbung zeigen und beide ziemlich schwer löslich sind, so war es auffällig, dass die Niederschläge, die ich durch Kohlendioxyd aus käuflichem Corallin erzielte, viel löslicher erschienen und eine tief braungelbe Farbe zeigten. Schon beim Auflösen wurde bemerkt, dass der gefällte Farbstoff ein Gemisch von leicht und schwerlöslichen Substanzen sei und dass den Ersteren die tiefe Färbung zukomme. Das Rosol,

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, Abth. II. b., Bd. CIII, Jänner 1894.

welches immer zuerst herauskrystallisirte, besass einen grünlichen Metallglanz, der bei wiederholtem Umkrystallisiren eine Umwandlung ins Bronce- oder Messingglänzende erfuhr. Das aus den Mutterlaugen herauskrystallisirte Rosol war noch tiefer grün und endlich trat ein ganz anders krystallisirter, cantharidenglänzender Körper auf, der sich durch eine viel grössere Löslichkeit in Weingeist und eine satte, braungelbe Färbung seiner Lösung von Aurin und Rosol unterschied. Diese Substanz ist trotz ihrer grossen Löslichkeit doch sehr schwer von Rosol zu trennen und vermag dessen Aussehen stark zu verändern, auch wenn nur sehr wenig beigemengt erscheint. Ich habe von diesem Körper nicht viel isoliren können, weil ich zu spät auf denselben aufmerksam wurde und daher nicht rechtzeitig eingreifen konnte, um denselben in seiner Hauptmenge zu fassen. Bei Wiederholung dieser Arbeit würde es mir viel leichter fallen, grössere Mengen abzuscheiden. In den Mutterlaugen jener Fractionen, die sich durch eine grasgrüne oder blaugrüne Farbe auszeichnen, ist derselbe stets enthalten.

Wenn man diese Mutterlaugen soweit als möglich auskrystallisiren lässt und die erhaltene Krystallisation wiederholt aus 50-procentigem Weingeist umkrystallisirt, so bekommt man diese Substanz analysenrein. Das Charakteristische dieses Körpers ist sein Verhalten beim Krystallisiren. Die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt sich mit einzelnen würfelförmigen Krystallkörnchen, die sich stets vermehren, ohne sich zu vereinigen und eine zusammenhängende Decke zu geben. Es sieht das Ganze so aus, als ob man grünen Sand auf den Flüssigkeitsspiegel gestreut hätte.

Die Analyse dieser bei 100° C. erhitzten Verbindung ergab:

C	76·73	76·97
H	5·12	5·15

Durch nochmaliges Umkrystallisiren resultirte eine Krystallisation, welche enthielt:

		$C_{22}H_{18}O_4$ verlangt
C	76·87	76·30
H	5·17	5·20

Nachdem das Umkrystallisiren keine Veränderung in der Zusammensetzung bewirkte, so ist dieselbe als analysenrein anzusehen. Diese Substanz enthält Krystallwasser, welches bei 100° C. entweicht; die gefundene Menge betrug:

6·12, 5·97, 4·17.

Bei Annahme von 1 Molekül desselben würde die Rechnung 4·94 Procente erfordern. Es lässt sich daher annehmen, dass diesem neuen Körper im lufttrockenen Zustande eine Zusammensetzung zukomme, welche der Formel $C_{22}H_{18}O_4+aq$ entspricht und vom Rosol um C_2H_2 differirt.

Der durch das oftmalige Umkrystallisiren verminderte Vorrath beziffert sich jetzt auf 4 *g*, den ich nicht zur Darstellung eines Abkömmlings, z. B. des Leukoproductes ausreichend halte und auch zu meiner Deckung nöthig habe.

Die Existenz einer solchen Substanz, die nicht weiter untersucht wurde, könnte daher etwas fraglich erscheinen, aber glücklicherweise habe ich in einem anderen Rohmaterial einen Körper von gleichen Eigenschaften in grösserer Menge nachgewiesen, auch dessen Hydroproduct dargestellt und als deren nächst höhere homologe Verbindung erkannt. Das Vorhandensein oberwähnter Verbindung kann daher als erwiesen angesehen werden.

Eine solche Substanz hat sich auch bei der Untersuchung des aus Phenol und Orthokresol dargestellten Corallins bemerkbar gemacht, die Reinigungsarbeiten beirrt, doch ist es mir nicht gelungen, denselben in reinem Zustande zu erhalten.

Dritter Bestandtheil.

Wie eingangs erwähnt wurde, habe ich von dem käuflichen Corallin 2 *kg* in zwei Portionen zu je 1 *kg* in Arbeit genommen. Obwohl diese in derselben Art durchgeführt wurde, so ergaben sich mit der Zeit doch kleine Abweichungen, die durch allerlei Nebenumstände veranlasst wurden. Jede Partie lieferte bei der eingeleiteten Krystallisation nicht immer das gleiche Resultat, da es unmöglich war, die Bedingungen in allen Fällen strenge einzuhalten und die Processe ganz zu beherrschen. Aus den letzten Mutterlaugen einer solchen Partie, die bereits eine

syrupöse Beschaffenheit anzunehmen begannen, schied sich ein in langen, blauen Nadeln krystallisirter Körper ab, den ich abfiltrirte, mit der Pumpe kräftigst absaugte, aber wegen seiner grossen Löslichkeit äusserst wenig waschen konnte. Die Menge dieser Substanz betrug 7 *g*. Sie wurde aus 50-procentigem Weingeist umkrystallisirt und lieferte wiederum herrliche stahlblaue Nadeln im Gewichte von nur 3·5 *g*. Sie enthielten viel Krystallwasser, das sie bei 100° C. verloren und wurden dabei metallischgrün. Das Aussehen dieser Substanz lässt grösste Reinheit vermuthen, desshalb halte ich die durch Analyse gefundene Zusammensetzung als zweifellos richtig.

Die wasserfreie Substanz enthielt:

			$C_{20}H_{16}O_5$ verlangt
C	71·61	71·33	71·43
H	4·79	4·77	4 76

Die Menge des Krystallwassers betrug 12·61 und 12·57%. Mit Zugrundelegung dieser Zahlen wäre die Molecularformel der lufttrockenen Verbindung $C_{20}H_{16}O_5 + 2^1/_2$ aq, welche 11·81% Krystallwasser verlangt.

Das ist ein höchst interessantes Ergebniss, denn dieser Körper differirt wiederum um C_2H_2 von der vorhergehenden Verbindung, wenn der Sauerstoff unberücksichtigt bleibt.

Vierter Bestandtheil.

Bei der Verarbeitung des zweiten Kilogrammes von käuflichem Corallin ist am Schlusse der Krystallisation ebenfalls eine Mutterlauge von harziger Beschaffenheit resultirt, aber das Auftreten des vorherigen Körpers wurde nicht mehr wahrgenommen. Um die der Krystallisation hinderlichen harzigen oder harzig gewordenen Stoffe abzusondern, verfiel ich auf die Idee, das Ganze in Ätznatron zu lösen und die vorhandenen krystallinischen Farbstoffe neuerdings mit Kohlendioxyd niederzuschlagen. Ich bekam einen grünschwarzen Niederschlag, der in 50-procentigem Weingeist gelöst wurde und dessen Lösung nach einiger Zeit Krystalle von tiefgrünem Metallglanz abschied, dann aber wiederum harzig wurde. Diese Fraction bestand

aus unvollständig ausgebildeten, zusammengewachsenen Krystallen, die sich in Weingeist ungemein leicht mit tiefbraunrother Farbe lösten und Krystallwasser enthielten, das bei 100° C. entwich.

Die Analyse ergab 6·56% Krystallwasser und die trockene Substanz lieferte:

		$C_{20}H_{16}O_4$ verlangt
C	75·42	75·00
H	5·01	5·00

Diese Zahlen führen zu der Molecularformel $C_{20}H_{16}O_4+aq$, welche 5·33% Wasser verlangt.

Dieselbe Substanz wurde ohne vorherige Entwässerung analysirt und hiebei gefunden:

		$C_{20}H_{16}O_4+aq$ verlangt
C	71·34	71·01
H	5·33	5·33

Ich habe leider diese etwa 6 *g* betragende Substanz mit dem früher beschriebenen zweiten Bestandtheil $C_{22}H_{18}O_4+aq$ wegen der grossen Ähnlichkeit verwechselt, zusammengethan und war dann nicht mehr im Stande, dieselbe durch Krystallisation wiederzugewinnen und irgend einen Abkömmling daraus darzustellen.

Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung und sonst gleichen Eigenschaften habe ich — wie früher erwähnt wurde — auch aus selbsterzeugtem Corallin abgeschieden und, obwohl sie deutlich krystallinisch war, nicht durch Krystallisation, sondern nur durch Fällung erhalten. Wahrscheinlich waren diesmal die Krystallisationsverhältnisse günstiger.

Fünfter Bestandtheil.

Beim Umkrystallisiren der einzelnen Fractionen traten Krystalle auf, die ich nach ihrem Aussehen als Aurin erkannte. Mit einer weitern Untersuchung dieser Substanz, ob sie nicht vielleicht die homologe Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ enthalte, habe ich mich nicht befassen wollen, weil ich an dem Gelingen dieses

Nachweises zweifle, wenn die letztere nicht in grosser Menge vorhanden ist. Die Controle der Krystallisation würde auch dadurch sehr erschwert werden, weil beide Verbindungen das gleiche Aussehen besitzen sollen.

Untersuchung des Fuchsins.

Bekanntlich haben Gräbe und Caro durch Diazotirung des Fuchsins eine homologe Substanz des Aurins, die sogenannte Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ erhalten. Diese Arbeit datirt aus einer Zeit, wo der Bestand des *p*-Rosanilins und des Aurins noch nicht bekannt war.[1] Eine Wiederholung dieser Arbeit schien mir nothwendig zu sein; auch wollte ich die Rosolsäure kennen lernen und mit dem Aurin vergleichen.

Ich verschaffte mir durch einen Agenten einer Farbenfabrik angeblich parafreies Fuchsin, das ich in einer Menge von 1 *kg* in Arbeit nahm, mich jedoch dabei nicht strenge an die Angaben obiger Forscher hielt. Mir schien die zur Lösung des Fuchsins angewendete Menge von Salzsäure viel zu gross und ebenso der Verdünnungsgrad, wesshalb ich die Diazotirung in folgender Weise vornahm:

Je 50 *g* gepulvertes Fuchsin wurden in 60 *g* concentrirter Salzsäure gelöst, welche mit 2 *l* Wasser verdünnt wurde. Diese Lösung wurde vorsichtshalber filtrirt, um etwa ungelöst gebliebenes Fuchsin zu beseitigen, dann mit Eis gekühlt und eine ebenfalls gekühlte Lösung von 96 procentigem Natriumnitrit vorsichtig und unter Umrühren eingetragen, bis ein Tropfen dieser Mischung auf Fliesspapier keinen rothen Ring hervorbrachte und Jodstärkepapier ganz schwach blau färbte. 50 *g* Fuchsin verbrauchten hierbei ungefähr 24 *g* Nitrit. Mehrere solche Portionen wurden miteinander vereinigt, auf dem Wasserbade erhitzt und der ausgeschiedene, metallischgrüne Farbstoff abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Nachdem Aurin auch in Soda löslich ist, so benützte ich zur Lösung des Reactionsproductes Soda anstatt Ätznatron, in der Meinung, dass die Ausfällung weniger Kohlendioxyd beanspruchen dürfte. Das war ein glücklicher Griff, denn zu meinem Erstaunen blieb ein Theil

[1] Ann. der Chemie; Bd. 179, S. 184.

des Rohfarbstoffes ungelöst und ich hatte denselben dadurch in zwei verschiedene Theile geschieden.

Die erhaltene tiefrothe Lösung wurde filtrirt, mit Kohlendioxyd in gewöhnlicher Weise behandelt, um den gelösten Farbstoff in reinem Zustande niederzuschlagen und von den störenden Beimengungen zu befreien. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt, abgesaugt, nachher in Wasser verrührt, welches mit Essigsäure versetzt wurde, um das Alkali abzustumpfen. Das Ganze wurde nochmals filtrirt und gründlich gewaschen. Der so gereinigte Niederschlag besass eine chokoladebraune Farbe und war schwieriger in Weingeist löslich, als jener, den ich aus Corallin erhalten hatte. Er wurde in viel kochendem Weingeist gelöst und die erhaltene heisse Lösung zum Krystallisiren hingestellt. Die Hauptmasse des Farbstoffes krystallisirte bald heraus und bildete ein unansehnliches chokoladebraunes Pulver ohne Metallglanz. Die nachher erhaltene Fraction bestand aus krystallinischen Krusten von tiefgrünem Metallglanz, die sich in Weingeist bei weitem leichter lösten.

Durch Umkrystallisiren dieser zwei Hauptfractionen gelangte ich zu zwei ganz verschieden aussehenden Substanzen, die im Nachfolgenden beschrieben werden sollen.

Erster Bestandtheil.

Die erste schwer lösliche Substanz besteht aus feinen, krystallinischen Körnchen oder Blättchen, die im durchgelassenen Lichte tief rothbraun und im reflectirten Lichte schön stahlblau erscheinen. Sie können wasserfrei und mit Krystallwasser erhalten werden, je nach der Stärke des Weingeistes, den man zur Lösung anwendet. Die weingeistige Lösung ist gelbroth und wird mit alkalischen Flüssigkeiten prachtvoll carminroth. Der Mangel an Metallglanz, die blaue Flächenfarbe würden dem Aurin ziemlich nahe kommen und ich vermuthete daher, dass dieser Körper Gräbe—Caro's Rosolsäure sei. Die Elementaranalyse mehrerer Proben verschiedener Abstammung ergab jedoch ein ganz anderes Resultat, nämlich:

		b			$C_{25}H_{22}O_4$ verlangt
	a			c	
C	78·22	78·28	78·10	77·72	77·72
H	5·02	5·94	5·83	5·76	5·70

Das Präparat *a* enthielt 4·86 und 5·02% Krystallwasser, während die übrigen Präparate wasserfrei erschienen. Der Analyse wasserhältigen Substanz würde sonach die Formel $C_{25}H_{22}O_4+aq$ zukommen, welche 4·45% Wasser beansprucht. Da ich diese Formel nicht zu deuten wusste, so war ich der Meinung, dass die ganze Darstellung misslungen und diese Substanz irgend ein secundäres Zersetzungsproduct sei. In dieser Ansicht wurde ich bestärkt durch die Bildung eines in Soda unlöslichen Körpers, die auf keine glatte Reaction bei der Diazotirung des Fuchsins schliessen liess. Durch diesen Misserfolg entmuthigt, liess ich diese Arbeit monatelang ruhen. Mittlerweile war es mir gelungen die wahre Zusammensetzung des Rosols zweifellos festzustellen und nun war ich nicht wenig überrascht, dass obige Formel um CH_2 abweiche und diese Substanz somit als die nächstliegende homologe Verbindung des Rosols, also als Methylrosol anzusehen sei.

Hierauf stellte ich das Hydroproduct genau so dar wie das des Rosols, erzielte jedoch wegen der grösseren Luftempfindlichkeit keine so grosse Ausbeute und keine so hellen Krystalle.

Sie bestehen aus ziemlich gut ausgebildeten Cubooctaedern, die an der Luft nachdunkeln. Die Analyse derselben ergab:

			$C_{25}H_{24}O_4$ verlangt
C	77·38	77·46	77·32
H	6·38	6·29	6·19

wodurch die Richtigkeit der für die ursprüngliche Substanz angegebenen Formel bestätigt wird.

Nachdem Rosol kein Acetylproduct liefert, so war das gleiche Verhalten von Methylrosol zu erwarten und bei einem in dieser Richtung unternommenen Versuche traten auch alle Erscheinungen ein, die bei der Behandlung des Rosols mit

Essigsäureanhydrid beobachtet wurden; nur bildeten sich mehr theerige Stoffe und die Ausbeute war geringer. Das krystallinische Präparat lieferte bei der Analyse:

		$C_{25}H_{24}O_7$ verlangt
C.....	69·22	68·81
H.....	5·74	5·51

Statt der Acetylirung erfolgt also ebenfalls eine Oxydation und Wasseraufnahme nach folgender Gleichung:

$$C_{25}H_{22}O_4 + O_2 + H_2O = C_{25}H_{24}O_7$$

Gegen siedendes Anilin verhält sich dieser Körper gerade so wie Rosol. Die erhitzte Lösung wird nicht blau, behält ihre Farbe bei und in verdünnte Salzsäure gegossen, scheidet sich ein Niederschlag ab, der sich in Weingeist mit kirschrother Farbe löst.

Zweiter Bestandtheil.

Durch Umkrystallisiren der aus der Mutterlauge des Methylrosols herauskrystallisirten Krystallmasse wurde eine Substanz erhalten, welche die grösste Ähnlichkeit mit jenem Corallinbestandtheil besass, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{22}H_{18}O_4$ entsprach.

Auf deren Untersuchung legte ich den grössten Werth, weil ich in ihr eine homologe Verbindung vermuthete und der correspondirende Corallinbestandtheil wegen Materialmangel nur lückenhaft untersucht werden konnte. Die hierbei gewonnenen Resultate sollten eine rückwirkende Stütze für die Richtigkeit jener Angaben sein, die sich auf das correspondirende Corallinpräparat beziehen.

Zum Umkrystallisiren dieses Körpers benützte ich ausnahmsweise Methylalkohol und die hiemit erzielte Lösung wurde stets mit etwas Wasser verdünnt, um die Krystallisation schneller in Gang zu bringen. Die Erzielung einer analysenreinen Substanz von der gehofften Zusammensetzung hat sich sehr schwierig gestaltet; die Analysen ergaben durch längere Zeit zweifelhafte Ergebnisse, obwohl die Krystallisations-

erscheinungen mit denen der correspondirenden Corallinsubstanz auf das Genaueste übereinstimmten. Die Flüssigkeitsoberfläche bedeckte sich ebenfalls nur mit einzelnen Krystallkörnchen, die nicht zusammenwuchsen und keine zusammenhängende Decke bildeten, geradeso als ob man Sand darauf gestreut hätte. Durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren erhielt ich schliesslich eine Substanz, welche aus in Gruppen verwachsenen Krystallnadeln von lebhaft grasgrünem Metallglanz bestand, die im durchgelassenen Lichte eine braunrothe Farbe zeigten. Die weingeistige Lösung derselben ist ebenfalls satter rothgelb gefärbt, als die des Methylrosols und wird mit alkalischen Flüssigkeiten auch intensiv carminroth. Sie enthält ebenfalls Krystallwasser und es zeigt sich also ein vollständiger Parallelismus in den Eigenschaften dieser aus käuflichem Corallin und aus Fuchsin dargestellten Verbindungen.

Die Trocknung obiger Verbindung von verschiedener Abstammung lieferte nicht sehr übereinstimmende Zahlen für die Menge des Krystallwassers, nämlich:

6·39, 5·87, 4·29, 4·80, 4·81.

Die Analyse der entwässerten Substanz lieferte folgende Zahlen:

					$C_{23}H_{20}O_4$ verlangt
C	76·42	76·82	77·30	76·80	76·67
H	5·64	5·88	5·74	5·74	5·56

Bei der Annahme von einem Molekül Krystallwasser würde die Rechnung 4·76% erfordern, was mit den gefundenen Mengen in der Mehrzahl leidlich gut übereinstimmt, so dass der wasserhaltigen Substanz die Molekularformel $C_{23}H_{20}O_4 + aq$ zukommen dürfte.

Sehr schwierig gestaltete sich die Hydrirung dieser Verbindung wegen ihrer grossen Luftempfindlichkeit und theilweisen Verharzung, so dass mit knapper Noth soviel erhalten werden konnte, um die Zusammensetzung dieses Leukoproductes festzustellen.

Die Hydrirung dieser Substanz gelang am besten in folgender Art:

Es wurde eine mit verdünntem Methylalkohol erhaltene Lösung mit viel Essigsäure angesäuert und nur in der Kälte mit Zinkstaub behandelt. Die Entfärbung erfolgte unter starker Erwärmung fast augenblicklich. Das durch Wasserfällung abgeschiedene Reactionsproduct wurde in verdünntem Methylalkohol gelöst, die so erhaltene Lösung der Wirkung der Luftleere ausgesetzt, wobei sich anfänglich eine harzige Masse abschied und die Flüssigkeit heller wurde. Hierauf wurde selbe abgegossen und wieder der Luftleere ausgesetzt, wodurch sich sehr bald Krystalle von ziemlich heller Farbe abschieden. Die Analyse zweier Präparate verschiedener Abstammung ergab:

	a		*b*	$C_{23}H_{22}O_4$ verlangt
C	76·56	76·21	76·52	76·24
H	6·04	6·03	6·26	6·08

Die Übereinstimmung zwischen den durch Versuche und durch Rechnung ermittelten Zahlen ist eine vorzügliche und bestätigt auch die Zusammensetzung des ursprünglichen Farbstoffes.

Dritter Bestandtheil.

Wie bereits erwähnt, hat sich das durch Diazotirung des Fuchsins erhaltene Reactionsproduct nicht ganz in Soda gelöst; es blieb eine beträchtliche Menge, etwa $^1/_4$ ungelöst zurück und bestand aus einem dunkelrothen, etwas Metallglanz zeigenden Pulver, das sich in Weingeist mit schön blutrother Farbe löste und mit alkalischen Substanzen prachtvoll carminroth gefärbt wurde. Dieser Körper wurde durch Umkrystallisiren zu reinigen gesucht, indem man denselben in Methylalkohol löste und die erhaltene heisse Lösung durch Wasserzusatz soweit verdünnte, dass die Krystallisation schon während der Abkühlung eintrat. Es krystallisirte aus dieser Lösung ein schwärzlichgrünes krystallinisches Pulver, während an der Flüssigkeitsoberfläche grössere Krystallmassen mit goldgelbem Metallglanz auftraten. Das Aussehen dieses Körpers war übrigens nicht immer gleich, denn zuweilen erhielt ich Krystallkrusten, welche einen bronceartigen, fast grünen Metallglanz

zeigten. Die Analyse der durch fractionirte Krystallisation und durch Umkrystallisiren erhaltenen Präparate ergab leider wenig übereinstimmende Zahlen und jedes Umkrystallisiren brachte irgend eine Änderung hervor, so dass ich diesen Körper für einen leicht zersetzlichen halten muss. Ich erhielt z. B. für die entwässerte Substanz verschiedener Abstammung folgende Zahlen:

	a		*b*	*c*	*d*
C	75·76	75·60	76·20	75·00	74·83
H	5·63	5·56	5·66	5·54	5·53

Die Menge des Krystallwassers fand ich ebenfalls schwankend, nämlich:

9·26, 7·29, 8·18.

Nach Analogie der bisherigen, aus käuflichem Corallin und Fuchsin abgeschiedenen Substanzen, welche von einander um C_2H_2 differiren, habe ich in diesem Körper eine Substanz von der Formel $C_{21}H_{18}O_4$ vermuthet, welche

C ..... 75·45, H ..... 5·34

beansprucht. Nachdem obige Zahlen keine befriedigende Übereinstimmung zeigten, so hoffte ich durch Darstellung einiger Abkömmlinge zu einer Entscheidung zu gelangen. Die Darstellung eines Hydroproductes auf die sonst übliche Weise gelang nicht. Schon die Entfärbung durch Zinkstaub konnte niemals zu Ende geführt werden, ferner erhielt ich aus der hydrirten Lösung durch Wasserzusatz einen auffallend geringen Niederschlag, den ich nicht zum Krystallisiren bringen konnte. Eine Behandlung mit Essigsäureanhydrid bewirkte tiefgehende Zersetzungen unter Bildung harziger Producte, so dass ich die weitere Untersuchung dieses Körpers einstellen musste.

Nachdem es doch nicht denkbar ist, dass das angewendete Fuchsin kein Rosanilin enthalten hätte, so ist es sehr wahrscheinlich, dass dasselbe aus dem Diazotirungsprocesse nicht in der gewünschten Form der Rosolsäure, sondern in Form obigen Productes hervorgegangen ist.

Schlussbemerkungen.

Ich habe die Untersuchung aller jener im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen nicht weiter ausgedehnt, weil es mir hauptsächlich darum zu thun war, die wahre Zusammensetzung derjenigen Substanz festzustellen, die ich einstens entdeckt und nicht in voller Reinheit darzustellen vermochte. Ich habe mich an diesem Thema $3^1/_2$ Jahre müde gearbeitet und empfinde das Bedürfniss nach einer anderen wissenschaftlichen Thätigkeit. Das Ergebniss dieser Arbeit lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Mittelst Kohlensäure kann man verschiedene Farbstoffe oder anderweitige organische Verbindungen, die einen phenolartigen Charakter besitzen, aus ihren alkalischen Lösungen herausfällen, wodurch deren Reindarstellung wesentlich erleichtert werden kann. Dies gilt beispielsweise für Aurin, Rosol und ihren Verwandten, für Phenolphtaleïn u. s. w.

2. Corallin, welches aus reinem Phenol dargestellt wurde, enthält ausser Aurin noch zwei andere Farbstoffe, deren Zusammensetzung den Formeln $C_{20}H_{16}O_4$ und $C_{22}H_{16}O_5$ (?) entspricht und die untereinander in keinen verwandtschaftlichen Beziehungen zu stehen scheinen. Ein solches Corallin enthält ausserdem zwei ungefärbte isomere Substanzen, deren Zusammensetzung der Formel $C_{19}H_{14}O_4$ entspricht, welche somit um 1 Atom Sauerstoff reicher, als das Aurin sind und demgemäss als α- und β-Aurinoxyde bezeichnet werden sollen.

3. Corallin, welches aus Phenol und Orthokresol dargestellt wurde, oder das Handelsproduct, zu dessen Erzeugung ein minder reines, kresolhaltiges Phenol zur Anwendung kommt, enthält ausser den vorhin genannten Substanzen noch andere, worunter einige in einem Reihenverhältnisse zu einander stehen, aber mit Aurin eine geringere verwandtschaftliche Beziehung zeigen. Dieselben sind:

$C_{24}H_{20}O_4$	Rosol.
$C_{22}H_{18}O_4$	unbenannt.
$C_{20}H_{16}O_4$	»
$C_{20}H_{10}O_5$	»

Diese Gruppe möge als Rosolgruppe bezeichnet werden.

4. Durch Diazotirung von parafreiem Fuchsin entstehen mehrere Substanzen, welche einigen Corallinbestandtheilen sehr ähnlich sind und nach ihrem Charakter und ihrer chemischen Zusammensetzung als Homologe aufzufassen wären, nämlich:

$C_{25}H_{22}O_4$ Methylrosol.
$C_{23}H_{20}O_4$ unbenannt.

Ist es schon genug auffallend, dass ein so lang bekannter Farbstoff wie das Corallin, in seiner Zusammensetzung erst jetzt genauer bekannt geworden, so erscheint es noch überraschender, dass man durch Diazotirung des parafreien Fuchsins zu ganz analogen Stoffen gelangen kann, welche zum Aurin und ebenso zum Rosanilin in sehr entfernten Beziehungen zu stehen scheinen. Nimmt man auch an, die Diazotirung wäre unter dem Einflusse der angewandten, energisch wirkenden Reagentien nicht glatt verlaufen und die gefundenen Substanzen seien keine primären, so ist es wiederum nicht gut zu erklären, wie sich ganz analoge Stoffe in einem anderen gewiss verwandten Farbmaterial, dem Corallin verfinden können, welches lediglich durch Kohlendioxyd und Weingeist in seine Theile zerlegt wurde. Wir stehen hier vor einem Räthsel, dessen Lösung noch viel Zeit und Arbeit erfordern dürfte und wir müssen zugestehen, dass die auf dem Gebiete der Triphenylmethanfarbstoffe erworbenen Kenntnisse noch sehr lückenhaft sind, trotz mancher glänzender und bahnbrechender Entdeckungen.

Zum Schlusse kann ich nicht unterlassen, meinem früheren Assistenten, Herrn B. Franz, für seine wirksame Unterstützung dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

XIII. SITZUNG VOM 16. MAI 1895.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—II (Jänner-Februar 1895), Abtheilung I, des 104. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter setzt die kaiserliche Akademie in Kenntniss, dass Se. k. und k. Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog Rainer in der diesjährigen feierlichen Sitzung am 30. Mai zu erscheinen und dieselbe als Curator der Akademie mit einer Ansprache zu eröffnen geruhen werde.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. J. M. Pernter in Innsbruck: »Über die Häufigkeit, Dauer und die meteorologischen Eigenschaften des Föhn in Innsbruck«.

XIV. SITZUNG VOM 24. MAI 1895.

Erschienen sind Heft I—II (Jänner—Februar 1895), Abtheilung II. a des 104. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft IV (April 1895) des 16. Bandes der Monatshefte für Chemie.

Der Secretär legt die im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzog Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserlichen Akademie, durch die Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag eingesendete Fortsetzung des Druckwerkes »Die Liparischen Inseln« Theil IV: »Panaria« vor.

Der Verwaltungsrath des Museums Francisco-Carolinum in Linz ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an der feierlichen Eröffnung des neuen Musealgebäudes ein, welche am 29. d. M. von Sr. k. und k. Apostolischen Majestät Kaiser Franz Josef I. allergnädigst vorgenommen werden wird.

Herr Jos. Richard Harkup, Realitätenbesitzer in St. Pölten, übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches angeblich die Beschreibung eines von ihm erfundenen Zeltsystems enthält.

Das w. M. Herr Prof. Friedr. Brauer überreicht eine Abhandlung des k. u. k. Regimentsarztes Dr. Anton Wagner in Wiener-Neustadt, betitelt: »Eine kritische Studie über die Arten des Genus *Daudebardia* Hartmann in Europa und Westasien«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung von Herrn J. C. Beattie in Wien: »Über die Beziehung zwischen der Veränderung des Widerstandes von Wismuthplatten im Magnetfelde und dem Hall-Effecte«.

Herr Dr. Gustav Jäger in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Zur Theorie der Dissociation der Gase« (II. Mittheilung).

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln. IV.: »Panaria«. Prag, 1895; Folio.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XV. SITZUNG VOM 14. JUNI 1895.

Erschienen ist das Heft III—IV (März—April 1895), Abtheilung II. b. des 104. Bandes der Sitzungsberichte.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 23. Mai l. J. erfolgte Ableben des ausländischen Ehrenmitgliedes Herrn w. Geheimen Rathes Professor Dr. Franz Ernst Neumann zu Königsberg in Pr. erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Im Auftrage des k. k. Ministeriums für Cultus und Unterricht übersendet der Vorstand des Geographischen Institutes der k. k. Universität in Wien, Herr Prof. Dr. Albrecht Penck, die I. Lieferung des mit Unterstützung dieses Ministeriums von ihm und Prof. Dr. Eduard Richter in Graz herausgegebenen »Atlas der österreichischen Alpenseen«.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien dankt für die ihm zum Zwecke der Vorarbeiten für seine Untersuchung über die Spectra der Meteoriten gewährte Subvention.

Die Herren Regierungsrath Director Dr. J. M. Eder und Ed. Valenta in Wien danken für die Zuerkennung des Ig. L. Lieben'schen Preises.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Dr. Josef Tuma, Assistent an der physikalischen Lehrkanzel der k. k. Universität in Wien, betitelt:

»Messungen mit Wechselströmen von hoher Frequenz«.

Das c. M. Herr Prof. O. Stolz in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: »Über den Convergenzkreis der umgekehrten Reihe«.

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup übersendet eine im chemischen Institute der k. k. Universität Graz von Prof. Dr. H. Schrötter ausgeführte Untersuchung, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss der Albumosen.« II.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine Abhandlung von Dr. Anton Lampa: »Zur Theorie der Dielektrica«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Die Clavulina der Adria«, von Prof. Dr. R. v. Lendenfeld in Czernowitz.
2. »Ein Beitrag zur Kinematik der Ebene«, von Prof. Friedrich Procháska in Prag.
3. »Aus der Kreislehre«, von Herrn Theobald Wortitsch in Wien.

Herr Hugo Zukal in Wien übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Morphologische und biologische Untersuchungen über die Flechten« (I. Abhandlung).

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien von den Herren J. Herzig und H. Mayer durchgeführte Untersuchung: »Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

K. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium, Relative Schweremessungen durch Pendelbeobachtungen. Ausgeführt durch die k. u. k. Kriegs-Marine in den Jahren 1892—1894. Wien, 1895; 8°.

K. k. Ministerium des Innern, Instructionen und Vorschriften für den hydrographischen Dienst in Österreich. Herausgegeben vom k. k. hydrographischen Centralbureau. Fünf Hefte. Wien, 1895; 8°.

Penck A. und Richter Ed., Atlas der österreichischen Alpenseen. Herausgegeben mit Unterstützung des k. k. Ministeriums für Cultus und Unterricht. I. Lieferung: Die Seen des Salzkammergutes. (Mit 18 Karten und 100 Profilen auf 12 Tafeln.) Hauptsächlich nach den Lothungen von Hofrath Friedrich Simony entworfen und gezeichnet von Prof. Joh. Müllner. Wien, 1895; Folio.

Beiträge zur Kenntniss der Albumosen

(II. Mittheilung)

von

Hugo Schrötter.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Die Körpergruppe der Albumosen und Peptone ist von dem Eiweiss schon durch die Löslichkeit in der Wärme und Nichtcoagulirbarkeit ziemlich streng geschieden. Anders verhält es sich aber mit der Unterscheidung der Albumosen von den Peptonen, die nur eine geringe Differenz in ihren äusseren Eigenschaften aufweisen. Kühne, wohl einer der besten Kenner dieser Körper, hat das Verhalten gegen gesättigte Ammonsulfatlösung als Differentialreaction vorgeschlagen, indem er jene Eiweissumsetzungsproducte, die durch dieses Reagens gefällt werden, als Albumosen, die nicht gefällt werden, als echte Peptone bezeichnet. Obwohl die Berechtigung dieser Differenzirung vielfach angezweifelt wurde, hat man doch bei den geringen Kenntnissen, die man von diesen Körpern hatte, keine andere an deren Stelle setzen können.

Ebenso allgemein acceptirt ist wohl die Ansicht, dass das Eiweiss durch Einwirkung von Fermenten, wie auch von Säuren, zuerst in Albumosen übergeführt wird, die dann bei weiterer Einwirkung dieser Agentien in echte Peptone übergehen, dass also stets die Umwandlung Albumin—Albumose—Pepton erfolgt.

Sämmtliche ältere Untersuchungen hatten aber mit der grossen Schwierigkeit zu kämpfen, dass die Materialbeschaffung eine äusserst langwierige und schwierige war und dass die

Körper, die schliesslich untersucht wurden, auch desshalb wenig Kriterien der Reinheit boten. Diese Schwierigkeiten sind nun in neuester Zeit theilweise dadurch gemindert worden, dass man durch die schönen Untersuchungen Paal's[1] im Stande ist, sich verhältnissmässig leicht grössere Mengen Pepton darzustellen und auch von dem chemischen Verhalten desselben mehr kennen gelernt hat, wie auch dadurch, dass durch meine ältere Veröffentlichung[2] und die vorliegende besser charakterisirte Albumosen bekannt wurden.

Dass die in mancher Beziehung überraschenden Resultate dieser Untersuchungen uns zwingen, obige Ansichten zu modificiren, werde ich nach der Beschreibung meiner neueren Versuche erörtern. Vorausschicken muss ich nur noch, dass ich meine Versuche in der Voraussetzung anstellte, dass der Übergang von Albumose in echtes Pepton durch Einwirkung von Säuren viel leichter vor sich gehen wird als von Eiweiss in Pepton, und dass ich dadurch, dass ich von einer reinen Albumose ausgehe, auch zu einem reinen Pepton gelangen werde, welches ich dann näher studiren wollte. Dass diese Voraussetzung nicht eintraf, werden folgende Untersuchungen zeigen.

Einwirkung von Salzsäure und Wasser auf Pepton Witte (Albumosen).[3]

Da ich auf echtes Pepton nach Kühne hinarbeitete, liess ich starke Salzsäure auf das Witte'sche Albumosengemenge so lange einwirken, bis ich nur mehr eine sehr geringe Trübung bei Zusatz von überschüssigem Ammonsulfat erhielt. Es wurden demgemäss schliesslich 100 *g* Pepton Witte mit 200 *g* concentrirter Salzsäure im Kolben auf dem Wasserbade durch 3 Stunden digerirt, dann noch 100 *g* Salzsäure zugesetzt und abermals 5 Stunden digerirt. Erst bei so lange dauernder Einwirkung und ohne Wasserzusatz konnte ich es dazubringen, dass die wässerige Lösung mit Ammonsulfat nur mehr wenig getrübt

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., XXV, 1202 und XXVII, 1826.

[2] Monatshefte für Chemie, XIV, 612.

[3] Ich habe, um wenigstens einigermassen über die Zusammensetzung des verwendeten Pepton Witte orientirt zu sein, folgende Bestimmungen ausgeführt: 8·7% H_2O bei 115°, 2·1% Asche, 1·2% Schwefel.

wurde. Bei der Untersuchung des Reactionsproductes ergab sich aber, dass die Albumosen sich vollkommen zersetzt hatten, da die Lösung keine Biuretreaction mehr gab und aus der alkoholischen Lösung wohl Leucin, aber kein Peptonchlorhydrat zu isoliren war.

Da ich auf diese Weise nicht zu dem gewünschten Ziele gelangte, stellte ich weitere Versuche ganz unter denselben Bedingungen, die Paal für die Überführung des Eieralbumins in Peptonchlorhydrat angibt, an. Es wurden demgemäss 30 *g* Pepton Witte mit 25 *g* concentrirter Salzsäure und 5 *g* Wasser durch 4 Stunden am Wasserbade in einem Kolben erwärmt, dann in einer Schale heiss mit kohlensaurem Blei neutralisirt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, eingedampft und schliesslich in vacuo zur Trockene gebracht. Der trockene Rückstand wurde nun mit 95% Alkohol ausgekocht, wobei aber der grösste Theil ungelöst blieb. Die alkoholische Lösung mit Äther gefällt, gab eine syrupöse Fällung, die, abermals mit heissem Alkohol behandelt, sich auch nur zum Theil löste und beim Erkalten Schmieren absetzte. Die wässerige Lösung des in Alkohol Unlöslichen, wie auch des sich beim Erkalten desselben Abscheidenden gaben keine Biuretreaction. Die kalte alkoholische Lösung endlich gab mit Äther eine Fällung, die beim Trocknen im Vacuum zu einer blasigen Masse erstarrte, äusserst hygroskopisch war, Biuretreaction zeigte, mit einem Überschuss von Ammonsulfat in wässeriger Lösung theilweise gefällt wurde und schwefelfrei[1] war, also jedenfalls Peptonchlorhydrat enthielt, aber lange nicht rein war, da es sich selbst in Methylalkohol nur theilweise löste und viel Asche enthielt. Das Gewicht war circa 2 *g*. Es wurde also unter Bedingungen, bei denen Glutin und Eiereiweiss fast vollständig peptonisirt werden, aus dem Albumosengemenge eine nur sehr geringe Menge Pepton erhalten.

Einwirkung von Alkohol und Salzsäuregas auf Pepton Witte.

Da ich, wie soeben besprochen, aus dem Witte'schen Pepton mit wässeriger Salzsäure nur sehr geringe Mengen

[1] 0·8 *g* vacuumtrockener Substanz gaben mit 5 *g* KOH und 4 *g* KNO_3 verschmolzen und entsprechend behandelt nur unwägbare Spuren von SO_4Ba.

Peptonchlorhydrat erhalten konnte, habe ich die Einwirkung von Salzsäure in alkoholischer Lösung untersucht, in der Hoffnung, eventuell Peptonäther zu erhalten, und habe desshalb die Versuchsbedingungen gewählt, welche meist bei der Esterificirung eingehalten werden. Es wurden dementsprechend 100 *g* Pepton Witte mit 500 *g* 95% Alkohol übergossen und trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark, färbt sich dunkel, und der grösste Theil der Albumosen geht in Lösung; dann wurde etwa eine halbe Stunde am Wasserbade unter Rückfluss gekocht, wobei eine klare dunkle Lösung entstand, und schliesslich im Salzsäurestrom erkalten gelassen. Es setzten sich hiebei anorganische Salze ab, von denen abgegossen wurde. Aus der alkoholischen Lösung wurde dann das Reactionsproduct mit viel Äther als hellgraues Pulver gefällt, das sich gut absetzte. Es wurde nun durch einen Filtrirbeutel filtrirt, der Niederschlag mit den Händen abgepresst, mittelst eines Spatels rasch in eine Glasschale übergefüllt und in das Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Obwohl der Niederschlag recht hygroskopisch ist, kann man bei raschem Arbeiten denselben fast ohne Verlust erhalten, nur hat man nicht mit Äther nachzuwaschen, da derselbe scheinbar lose gebundenen Alkohol löst und dadurch der weissliche Niederschlag zu einem gelben Syrup zerfliesst. Aus demselben Grunde zerfliesst der Niederschlag auch beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure zu einer mehr oder weniger dunkelgefärbten dicken Flüssigkeit, die nach dem Abdunsten des Alkohols eine blasige hellgraue Masse bildet. Das Gewicht derselben betrug vacuumtrocken 77 *g*. In der ätherisch-alkoholischen Lösung waren nur geringe Mengen Zersetzungsproducte enthalten, die keine Biuretreaction gaben. Das Rohproduct wurde durch öfteres Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt und ergab schliesslich ein hellgelbes Pulver, das selbst in absolutem Alkohol in der Hitze vollkommen löslich war; beim Erkalten scheidet sich ein Theil mikrokrystallinisch ab.

Gegen die üblichen Eiweissreagentien verhält es sich folgendermassen: Mit Ferrocyankalium und Essigsäure entsteht Fällung (die Peptone geben keine); es zeigt die Biuret-Xanthoproteïn- und Millon'sche Reaction; mit Sublimatlösung

entsteht eine schwache, mit Phosphorwolframsäure und mit überschüssigem schwefelsauren Ammonium eine dicke Fällung; mit salpetersaurem Silber nur eine Trübung, erst bei Zusatz von viel Salpetersäure und Erwärmen entsteht Chlorsilber; es ist endlich schwefel- und stickstoffhältig. Schliesslich ist noch hervorzuheben, dass es zwar hygroskopisch ist, aber lange nicht in dem Masse als die Peptonchlorhydrate,[1] da man es trocken ganz gut umfüllen kann, ohne dass es an Gewicht zunimmt. Diesem Verhalten und den Reactionen gemäss ist das Product jedenfalls als ein Chlorhydrat von Albumosen, und zwar, wie ich unten zeigen werde, hauptsächlich zweier Albumosen anzusprechen und enthält kein oder höchstens äusserst geringe Mengen Pepton.

Von diesem Chlorhydrat wurde nur eine Chlor- und Aschenbestimmung gemacht, die 12·6% Cl und 2·5% Asche ergab.

Ein Theil dieser Chlorhydrate wurde durch Behandeln mit Silbersulfat in die Sulfate und diese durch genaues Ausfällen mit Ätzbaryt in die freien Albumosen übergeführt, in derselben Weise, wie Paal die freien Peptone aus den Chlorhydraten darstellt. Die auf diese Weise erhaltene wässerige Lösung der freien Albumosen wurde eingedampft, in vacuo zur Trockene gebracht und der Rückstand mit absolutem Methylalkohol wiederholt ausgekocht, wobei ein Theil in Lösung ging, während der grössere ungelöst blieb. Diese Lösung wurde mit Äther gefällt und diese Operation so oft wiederholt, bis ein vollkommen methylalkohollösliches Product resultirte.

Der in Methylalkohol unlösliche Theil wurde mit 95% Äthylalkohol übergossen und in der Hitze so viel Wasser tropfenweise zugefügt, bis sich Alles gelöst hatte. Beim Erkalten dieser wässerig-alkoholischen Lösung krystallisirt nun wieder ein Theil als hellgelbes Pulver heraus, das abfiltrirt, mit Alkohol

[1] Es ist überhaupt für Jeden, der Peptonchlorhydrate und Albumosenchlorhydrate in der Hand hatte, schon durch das Ansehen leicht zu erkennen, was vorliegt, da die Albumosensalze aus alkoholischer Lösung in reinem Zustand als weisses Pulver gefällt werden, das man abfiltriren kann, die Peptonsalze aber mehr oder weniger schmierig fallen und so hygroskopisch sind, dass sie nicht zu filtriren gehen.

ausgewaschen und aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt wurde. Dasselbe, das sich, wie unten zu ersehen, schon durch seinen hohen Schwefelgehalt deutlich unterscheidet, zeichnet sich auch durch sein grösseres Krystallisationsvermögen gegenüber den anderen bekannten Albumosen aus, da es sich beim langsamen Abkühlen der verdünnt alkoholischen Lösung entweder unter günstigen Bedingungen in plattgedrückten, gut ausgebildeten Prismen oder in kernigen Krystallen abscheidet. Auch die Zerfliesslichkeit unter Wasseranziehung, die ich bei anderen Albumosen beobachtet hatte, zeigt dasselbe nicht.

Aus der wässerig-alkoholischen Lösung wurde schliesslich der Rest der Albumosen mit Äther als Syrup gefällt, der im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet eine dunkelgelb gefärbte blasige Masse bildete, die nicht weiter gereinigt wurde.

Alle drei Fractionen waren schwefelhältig und zeigten die Reactionen der Albumosen, die Analysen derselben gaben aber ganz unerwartete Resultate. Während nämlich die methylalkohollösliche Albumose so ziemlich dieselben Zahlen gab wie die vor zwei Jahren von mir auf anderem Wege dargestellte krystallinische Albumose (loc. cit.) und sich auch sonst gleich verhielt, zeigte die aus der verdünnt-alkoholischen Lösung krystallisirende so hohe Schwefelzahlen, wie sie meines Wissens bei Albumosen noch nie beobachtet wurden. Die dritte Fraction scheint ein Gemenge beider zu bilden.

Die erhaltenen Zahlen sind:

Schwefelärmere, methylalkohollösliche Albumose, mikrokrystallinisch bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. In kaltem Wasser trüb löslich,[1] also etwas esterificirt.

$C = 51{\cdot}7\%$ $H = 7{\cdot}1\%$ $N = 16{\cdot}7$ $S = 0{\cdot}8$[2]

Asche 0·5; anorg. ClH $0{\cdot}3\%$ best. durch Kochen der wässerigen Lösung mit HNO_3 und $AgNO_3$.

[1] Die von mir loc. cit. beschriebene Albumose gab folgende Zahlen als Mittel meiner Analysen: C 50·7, H 6·5, N 16·9, S 1·1. Die um 1% höhere Kohlenstoffzahl hat wohl ihren Grund darin, dass Esterification eingetreten ist, was auch Paal bei dem Pepton beobachtet hat.

[2] Die Bestimmung wurde durch Verschmelzen mit der zehnfachen Menge KOH und der achtfachen KNO_3 ausgeführt, es ist hiebei aber hervorzuheben, dass die mit dem Barytsalz versetzte salpetersaure Lösung der

Schwefelreiche, in heissem wässerigen Alkohol lösliche und beim Erkalten auskrystallisirende Albumose wie oben getrocknet, ebenfalls theilweise esterificirt.

$C = 49{\cdot}48\%$ $H = 6{\cdot}7$ $N = 16{\cdot}3$

$S = 1{\cdot}8$; Asche $0{\cdot}3\%$; anorg. HCl nicht wägbar.

$S = 1{\cdot}4$ (bei einem nicht umkrystallisirten unreinen Präparat).

3. Fraction nicht weiter gereinigt.

$N = 16{\cdot}6$ $S = 1{\cdot}15$.

Betreffs der Mengenverhältnisse, in welchen diese Albumosen in dem ursprünglichen Chlorhydrat enthalten sind, muss ich vorausschicken, dass die zur Reinigung vorgenommenen Operationen mit viel Substanzverlust verbunden sind. Ich habe schliesslich aus 20 *g* Chlorhydrat 10 *g* reiner trockener Albumose erhalten, wovon etwa 3·5 *g* schwefelärmere, 2·5 *g* schwefelreichere Albumose waren und 4 *g* der dritten Fraction angehörten.

Um zu sehen, ob dieses auf obige Weise dargestellte alkohollösliche Albumosechlorhydrat sich leichter und glatt in Peptonchlorhydrat überführen lässt, wurden 15 *g* desselben mit 15 *g* Salzsäure zuerst längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, dann durch 4 Stunden am Wasserbade digerirt, hierauf mit Bleicarbonat neutralisirt, abfiltrirt, mit H_2S entbleit, filtrirt, eingedampft und schliesslich mit 95% Alkohol ausgekocht. Eigenthümlicher Weise bleibt auch in diesem Falle, in dem ich von einem alkohollöslichen Product ausgieng, der grösste Theil ungelöst, und die wässerige Lösung des Unlöslichen gab keine Biuretreaction.

Die alkoholische Lösung, mit überschüssigem Äther versetzt, schied nur sehr geringe Mengen einer syrupösen, an den Wandungen des Kolbens haftenden gelben Flüssigkeit ab, die zwar die Biuretreaction zeigte, aber so gering war, dass sie nicht weiter untersucht werden konnte. Es hat sich also auch

---

mindestens eine Stunde am Wasserbade zu digeriren ist, da der Niederschlag sehr langsam entsteht. Um sicher zu sein, dass mein Ätzkalium und Salpeter schwefelfrei sind, habe ich je 5 *g* genau so behandelt, wie bei der Bestimmung, aber keine Spur eines Niederschlages erhalten.

in diesem Falle, der doch nach unseren dermaligen Anschauungen die möglichst günstigen Bedingungen bot, wenn überhaupt, nur in ganz geringer Menge Pepton gebildet.

Schliesslich möchte ich noch hervorheben, dass ich, um die Peptonchlorhydrate kennen zu lernen, dieselben aus Eieralbumin mittelst Salzsäure dargestellt habe und sämmtliche diesbezügliche Angaben Paal's vollinhaltlich bestätigen kann. Die Peptonchlorhydrate zeigten sich auch beim Verschmelzen mit Ätzkalium und Salpeter schwefelfrei, gaben aber beim Versetzen der wässerigen Lösung mit überschüssigem Ammoniumsulfat eine Fällung. Auch Paal hat unter der grossen Anzahl der Peptonchlorhydrate, die er dargestellt und analysirt hat, nur ein einziges mit sehr hohem Säuregehalt[1] erhalten, das mit Ammoniumsulfat nicht gefällt wurde.

Wenn man die Resultate meiner Untersuchungen über die Albumosen, wie auch derjenigen Paal's über die Peptone zusammenfasst, kommt man meiner Ansicht nach zu zweierlei Schlussfolgerungen, die ich auch desshalb getrennt besprechen und begründen möchte.

Albumosen und Peptone wie auch ihre Salze geben mit überschüssigem Ammoniumsulfat in wässeriger Lösung Fällungen, es ist desshalb die von Kühne vorgeschlagene Differentialreaction, die auf der Fällbarkeit, respective Nichtfällbarkeit durch dieses Reagens beruht, nicht mehr aufrecht zu erhalten. Nun unterscheiden sich aber die Albumosen von den Peptonen sehr deutlich durch ihren höheren Stickstoffgehalt, durch ihr bedeutend höheres Moleculargewicht und endlich dadurch, dass sie schwefelhältig sind, während die Peptone schwefelfrei sind.

Eine Trennungsmethode zwischen diesen Körpern ist uns derzeit nicht bekannt, aber um zu entscheiden, ob im gegebenen Falle Albumosen oder Peptone vorliegen, halte ich folgende Charakterisirung dieser Körpergruppen berechtigt: Albumosen sind jene Umwandlungsproducte des Eiweiss, welche

---

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., XXVII, 1834.

neben ihren anderen mit den Peptonen gemeinsamen Reactionen schwefelhältig sind, Peptone jene, die schwefelfrei sind, selbstredend insofern diese Umwandlungsproducte noch als wahre Eiweisskörper aufzufassen sind.

Es hat diese Charakterisirung schon den Vortheil, dass sie nicht auf das Verhalten gegen ein einziges Reagens, sondern auf der chemischen Zusammensetzung der betreffenden Körpergruppen basirt ist und dass der Schwefelgehalt verhältnissmässig leicht festzustellen ist. Es ist diesbezüglich Folgendes hervorzuheben: der qualitative Schwefelnachweis durch Verkohlung der organischen Substanz mit Natrium und Versetzen der alkalischen Lösung mit Nitroprussidnatrium ist in diesem Falle, da wir keine exacten Trennungsmethoden besitzen, zu empfindlich und nicht zu gebrauchen. Es ist desshalb, um diesen Nachweis zu führen, nothwendig, eine entsprechende Menge Substanz (nicht unter $0 \cdot 2\ g$) mit der zehnfachen Menge schwefelsäurefreien Ätzkaliums und der achtfachen Menge reinen Salpeters im Silbertiegel zu verschmelzen. Bei diesen Mengenverhältnissen geht, wenn man den Salpeter langsam zusetzt, die Zerstörung der organischen Substanz langsam und ohne Verpuffung vor sich. Ferner ist aber noch unbedingt nothwendig, die salpetersaure mit salpetersaurem Baryt versetzte Lösung mindestens eine halbe Stunde auf dem Wasserbade zu erwärmen, da die Abscheidung des schwefelsauren Baryts sehr langsam erfolgt.

Für die zweite Folgerung sind meiner Ansicht folgende Momente massgebend. Paal erhält durch Einwirkung von verdünnten Säuren in sehr guten Ausbeuten aus Glutin und aus Eiereiweiss Peptonsalze. Wenn nun bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf das Eiweiss sich zuerst Albumosen und daraus erst Peptonsalze bilden würden, so wäre es jedenfalls schwer zu erklären, dass Paal bei der grossen Anzahl von Peptonchlorhydraten, die er dargestellt und untersucht hat und bei deren Darstellung er die Einwirkungsdauer der Salzsäure so vielfach variirte, nicht ein oder andermal ein alkohollösliches schwefelhaltiges Albumosechlorhydrat, das bei dem grossen Unterschied im Aussehen und der Hygroskopicität hätte auffallen müssen, gefunden hätte.

Ich habe ferner aus Albumosen, ja aus vollkommen alkohollöslichen Albumosechlorhydraten bei Einwirkung von Salzsäure nur sehr wenig oder gar kein Peptonsalz erhalten können.[1]

Aus dieser Betrachtung glaube ich folgende Schlussfolgerung ziehen zu können: Bei der Einwirkung von Säuren geht die Umsetzung des Eiweiss nicht in dem Sinne Albumin—Albumose—Pepton vor sich, sondern die Umwandlung von Albumin in Pepton ist eine directe, ohne den Albumosen als Zwischenstufe, und ferner; die Albumosen werden bei Einwirkung von Säuren grösstentheils zersetzt und bilden nur wenig oder kein Pepton. Ich verhehle mir aber nicht, dass diese letzteren Folgerungen noch durch weitere Versuche gestützt werden müssen.

Schliesslich drängt sich, wie ich glaube, bei diesen Betrachtungen noch eine Frage auf, deren Beantwortung aber wohl nicht dem Chemiker, sondern dem Physiologen zukommt: Ist das Pepton, das sich so bedeutend von den anderen Eiweisskörpern unterscheidet, noch als richtiger Eiweisskörper anzusprechen? Die Beantwortung, die vielleicht durch Fütterungsversuche u. dgl. zu führen wäre, wäre jedenfalls für die Chemie des Eiweiss, wie auch für die Beurtheilung der Verdauungsvorgänge sehr wichtig und wünschenswerth.

Das Studium der beschriebenen Albumosen und deren Umsetzungen werde ich fortsetzen.

---

[1] Eine etwaige Einwendung, dass ich stets zu lange Salzsäure einwirken liess und dadurch die etwa gebildeten Peptone weiter zersetzt wurden, wird wohl dadurch widerlegt, dass Paal selbst bei viel längerer Einwirkung der Säure in sehr guter Ausbeute Peptone erhielt.

Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff

von

J. Herzig und **H. Meyer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit[1] haben wir eine Methode beschrieben, mittelst welcher wir in der Lage waren die an Stickstoff gebundenen Alkylgruppen quantitativ zu bestimmen. Weiterhin konnten wir zeigen, dass man die Stickstoffalkyle neben Meth- oder Äthoxylgruppen in ein und derselben Probe nachweisen kann.

Im Folgenden sollen weitere Bestimmungen beschrieben werden, die theils mit den bisherigen Beobachtungen anderer Autoren übereinstimmen, theils den von anderen Forschern publicirten Resultaten widersprechen. Die letzteren Bestimmungen sollen daher ein erneuertes Studium der betreffenden Substanzen veranlassen.

I. Methylharnsäure (Prof. E. Fischer) Zersetzungstemperatur 230—280°.

0·3000 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·4202 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	8·93	8·24

II. Dimethylpseudoharnsäure (Prof. E. Fischer) Temperatur 260—290°.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1894. S. 613.

0·2421 *g* Vac. trocken gaben 0·5550 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	14·70	14·02

III. Dimethylharnsäure (Prof. E. Fischer). Temperatur 260—290°.

0·2418 *g* Vac. trocken[1] gaben 0·5146 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	13·63	14·02

IV. Methylcinchonin (Prof. v. Miller). Temperatur 210—260°.

0·3322 *g* Vac. trocken gaben 0·2675 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3	5·13	4·87

V. Trimethylcolchidimethinsäure (Prof. Zeisel). Temperatur 200—250°.

$$C_{15}H_9 \begin{cases} (OCH_3)_3 \\ N(CH_3)_2 \\ COOH \end{cases}$$

0·3430 *g* Vac. trocken, gaben 0·6430 *g* *O*-Jodsilber und 0·4083 *g* *N*-Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
O—CH_3	11·86	11·86
N—CH_3	7·62	8·08

VI. Narceïn (Merck). Temperatur 230—270°.

0·4784 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·7260 *g* *O*-Jodsilber und 0·4295 *g* *N*-Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
O—CH_3	9·69[2]	9·72
N—CH_3	5·73	6·48

[1] Enthält daher noch ein Molekül Krystallwasser.

[2] Eine Methoxylbestimmung im Narceïn hat bereits Freund (Ann. Chem. Pharm. 277, S. 51) gemacht.

Ein gleiches Resultat erhielten wir bei dem synthetisch aus Narcotin dargestellten Narceïn. (Pseudonarceïn von Roser.) Gefunden O—CH_3 9·48, N—CH_3 5·48.

VII. Harmin (Original-Präparat Fritzsche). Temperatur bis 350°.

0·3026 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·3375 *g* O-Jodsilber und 0·0224 *g* N-Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für 1 Methyl
O—CH_3	7·11	7·07
N—CH_3	0·48	7·07

VIII. Harmalin (Original-Präparat Fritzsche). Temperatur bis 350°.

0·1560 *g* bei 100° getrocknet 0·1740 *g* O-Jodsilber und 0·0090 *g* N-Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für 1 Methyl
O—CH_3	7·11	7·00
N—CH_3	0·38	7·00

Aus diesen Bestimmungen ist zu ersehen, dass in den beiden Harmalaalkaloiden keine Methylgruppe am Stickstoff vorhanden ist.

Die Existenz einer Methoxylgruppe haben schon O. Fischer und E. Täuber[1] in beiden Alkaloiden sicher nachgewiesen, indem sie einerseits die Abspaltung von Chlormethyl respective Jodmethyl constatirten und anderseits die entsprechenden Norverbindungen (Harmol und Harmalol) rein darstellten und analysirten.

IX. Sparteïn. F. B. Ahrens[2] hat bekanntlich im Sparteïn eine Methylgruppe am Stickstoff nachgewiesen und diese seine Angabe ist auch schon beim Aufstellen einer Constitutionsformel des Sparteïns verwerthet worden. Es hat uns daher sehr überrascht, als wir bei einem von Merck bezogenen Präparat

[1] Berl. Ber. XVIII, 400.

[2] Berl. Ber. XXI, 822.

statt 6·41 % CH_3 nur 1·32 % erhielten. Ein mit demselben Präparat gemachter Versuch nach Zeisel zeigte ausserdem, dass 0·98 % CH_3 als O—CH_3 vorhanden war, so dass also die Zahl 1·32 nicht einmal ganz auf das an Stickstoff gebundene Methyl zu beziehen ist. Da diese Beobachtung mit den von Ahrens constatirten Thatsachen nicht übereinstimmte, so war für uns die Nothwendigkeit gegeben, der Sache weiter nachzugehen.

Was nun vorerst den Gehalt an Alkyloxyd betrifft, so lag es nahe, an eine Verunreinigung des Sparteïns durch ein methoxylhaltiges Nebenproduct zu denken. Wie uns Herr Dr. Alex. Ehrenberg mitzutheilen die Güte hatte, sind in der Fabrik von Merck bei der Aufarbeitung des Sparteïns nie Beobachtungen gemacht worden, welche auf ein derartiges Nebenproduct schliessen liessen. Wohl aber ist es den Herren in Darmstadt bekannt, dass sich die letzten Spuren des Alkohols nur sehr schwer aus dem Sparteïn entfernen lassen.

Mit dieser Thatsache dürfte wohl auch die Beobachtung von Bamberger[1] im Zusammenhang stehen, dass Sparteïn, längere Zeit mit Natrium behandelt, dann erst bei 310° siedet, während die früheren Autoren den Siedepunkt des Sparteïns bei 288° fanden.

Jedenfalls wäre damit die Methoxylzahl des Sparteïns in zufriedenstellender Weise erklärt.

Wir haben nun weiterhin ein neues, frisch dargestelltes Sparteïn von Merck nach unserer Methode untersucht und zwar derart, dass wir Methoxyl und Methyl in derselben Probe bestimmt haben. Das Resultat war folgendes:

0·4697 *g* Substanz lieferten 0·0460 *g* *O*-Jodsilber und 0·0253 *g* *N*-Jodsilber.

	Gefunden
O—CH_3.....	0·63
N—CH_3.....	0·34

Um die Methoxylzahl ganz aus dem Resultat zu entfernen, ist das jodwasserstoffsaure Salz des Sparteïns untersucht

[1] Ann. Ch. Pharm. 235, S. 375.

worden. Die Bestimmung ergab, dass in der That nahezu gar keine Methoxylgruppe angezeigt wird, die Methylzahl war aber auch rein negativ.

0·5064 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·0048 *g* *O*-Jodsilber und 0·0258 *g* *N*-Jodsilber.

	Gefunden
$O-CH_3$	0·05
$N-CH_3$	0·31

Nimmt man die Beobachtung von F. B. Ahrens als richtig an, so ist gar kein plausibler Grund zu finden, warum unsere Methode gerade beim Sparteïn versagen sollte, zumal wir uns durch Analyse (Gefunden 51·2% J; Berechnet 51·8%) überzeugt haben, dass das von uns untersuchte Hydrojodid zwei Jodatome enthalten hat, so dass also jedenfalls die Gruppe $=NCH_3.HJ$ hätte vorhanden sein müssen.

Wir haben ausserdem das von Bamberger[1] beschriebene Jodmethylat des Sparteïns dargestellt, und konnten uns überzeugen, dass diese Substanz ganz normal reagirt und eine mit der Theorie ganz gut übereinstimmende Methylzahl liefert. Den Angaben Bamberger's wäre, was die Darstellung und die Eigenschaften des Körpers betrifft, nichts hinzuzufügen. Unser Präparat schmolz bei 222—225° und lieferte bei der Analyse folgende Daten.

I. 0·4884 *g* Vac. trockene Substanz lieferten bei der Jodbestimmung 0·3036 *g* Jodsilber.

II. 0·2942 *g* Vac. trockene Substanz lieferten bei der Methylbestimmung 0·2065 *g* Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
J.....	33·59	—	33·79
CH_3	—	4·47	3·9%

Weitere Gruppen an das Sparteïn zu addiren, ist uns bis jetzt nicht gelungen.

---

[1] L. c.

Es stehen sich also beim Sparteïn zwei Beobachtungen gegenüber, die von F. B. Ahrens und die von uns soeben erwähnte, wonach kein Alkyl am Stickstoff nachzuweisen wäre. Wenn keine weiteren Beweise für das Vorhandensein des Alkyls am Stickstoff in Zukunft beigebracht werden, so glauben wir unserer Beobachtung den Vorzug geben zu müssen, so dass man im Sparteïn kein Alkyl am Stickstoff anzunehmen hätte. Diese Ansicht möchten wir noch mit einigen Worten begründen.

In den zahlreichen Fällen, in welchen wir unsere Methode angewendet haben, ist uns keine Substanz untergekommen, die basische Eigenschaften besässe und trotz der Anwesenheit einer Alkylgruppe ein rein negatives Resultat geliefert hätte. Neuerdings ist auch von Liebermann und Cybulski[1] die Methode bei den Hygrinen, der Hygrin- und Tropinsäure mit gutem Erfolg angewendet worden. Es ist dies eine dankenswerthe Bereicherung unseres Beweismaterials, welche wir nicht unerwähnt lassen wollten.

Dem gegenüber halten wir die Beweise von F. B. Ahrens für nicht so stringent, dass sie uns zu der Annahme zwingen müssten, dass das Hydrojodid des Sparteïns sich nicht genau in dem Sinne zersetzt wie alle bisher untersuchten Jodhydrate.

F. B. Ahrens hat das durch Jodwasserstoff abgespaltene Jodmethyl isolirt und analysirt. Wenn man unsere Erfahrungen in Bezug auf die Methoxylzahl bedenkt, so verliert diese Beobachtung so ziemlich jede Beweiskraft. Die Ausbeute an Jodmethyl war schlecht. Ahrens bezeichnet die Menge als »nicht gerade bedeutend« und hat in der That die Analyse nur mit 0·12 *g* Jodmethyl gemacht. Legt man die von uns gefundene Methoxylzahl 0·98% CH_3 der Rechnung zu Grunde, so genügen 1·3 *g* Sparteïn, um die von Ahrens analysirte Menge Jodmethyl (0·12 *g*) zu liefern. Dabei kommt noch in Betracht, dass man seither in der Reindarstellung des Sparteïns gewiss Fortschritte gemacht hat und dass daher das Präparat von Ahrens möglicherweise noch eine höhere Methoxylzahl geliefert hätte.

Auch die Analyse der entmethylirten Base, welche Ahrens ausgeführt hat, scheint uns nicht sehr beweisend. Wir wollen

[1] Berl. Ber., XXVII, 584.

davon absehen, dass das Reactionsproduct keineswegs einheitlich hätte sein müssen. Ahrens selbst sagt darüber Folgendes: »Bei der fractionirten Destillation ging eine geringe Menge bei 276° über, dann stieg das Thermometer langsam und stetig bis 310°. Fraction 276° wurde analysirt«. Wir können diesen Umstand umso eher unberücksichtigt lassen, als die bei der Analyse gefundenen Zahlen, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll, mit den für Sparteïn theoretisch zu erwartenden Werthen nicht gerade schlecht übereinstimmen.

	Zahlen Ahrens	$C_{14}H_{24}N_2$ (Norsparteïn)	$C_{15}H_{26}N_2$ (Sparteïn)
C.....	76·41	76·36	76·92
H.....	11·3	10·96	11·12

Das Platinsalz des Norsparteïns wird nach Ahrens »bei 230° schwarz und zersetzt sich gleich darauf vollständig«. Beim Platindoppelsalz des Sparteïns haben wir gefunden, dass es sich ebenfalls bei 230° schwärzt und dann zersetzt, nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure trat die Schwärzung erst bei 232° ein.

Eine grössere Differenz ist beim Golddoppelsalz zu constatiren. Wir fanden den Schmelzpunkt der Verbindung beim Sparteïn bei 165° unter Zersetzung, während Ahrens 157° angibt, allerdings bei der »nicht umkrystallisirten« Substanz.

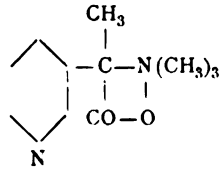
Die Schmelzpunkte beider Verbindungen sind übrigens durchaus Zersetzungspunkte und daher nicht von der nöthigen Schärfe und Constanz, um selbst aus einer grösseren Differenz irgend welche sichere Schlüsse ziehen zu lassen.

Endlich will Ahrens auch die Nitrosoverbindung des Norsparteïns dargestellt haben. Er beschreibt dieselbe als »dunkles gelbbraunes Öl« und bemerkt »dass der charakteristische Geruch der Nitrosoverbindungen bemerkt wurde«. Heute dürfte sich wohl Ahrens selbst mit dieser mangelhaften Charakterisirung der Verbindung nicht begnügen, zumal es ja noch gar nicht erwiesen ist, dass das Sparteïn selbst keine Nitrosoverbindung liefern kann.

Wir haben daher auf der einen Seite eine Methode, die bis jetzt in zahlreichen Fällen angewendet wurde, ohne auch nur

einmal zu versagen, auf der anderen Seite hingegen Versuche, die keineswegs einwandfrei zu nennen sind. Wir halten uns daher bei der jetzigen Sachlage zu der Annahme berechtigt, dass im Sparteïn kein Methyl am Stickstoff vorhanden ist und dass das Norsparteïn von Ahrens im Wesentlichen ein unreines Sparteïn war.

X. Pilocarpin. In einer Reihe von Arbeiten haben Hardy und Calmels die Constitution dieses Alkaloids vollkommen aufgeklärt. Das Pilocarpin wäre danach das Derivat einer Pyridinmilchsäure in der β-Stellung und die Constitution desselben liesse sich durch folgendes Schema



darstellen. Nach den uns vorliegenden Arbeiten[1] sind wir nicht in der Lage, uns ein Urtheil über die Beweiskraft der Versuche von Hardy und Calmels zu bilden. Es fehlt nämlich beinahe fast immer die Angabe über die Quantität der Zersetzungsproducte und ausserdem sind fast gar keine Analysen angegeben. Es bleibt uns daher nichts übrig, als die Thatsache zu constatiren, dass wir entgegen der Constitutionsformel von Hardy und Calmels nur Eine Methylgruppe am Stickstoff beim Pilocarpin nachweisen konnten.

Das zu unseren Versuchen verwendete Pilocarpin hydrojodicum von Merck war, wie die folgende Jodbestimmung zeigt, ziemlich rein.

0·6006 *g* über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4123 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O_2.HJ$
J	37·09	37·79

Bei der Methylbestimmung erhielten wir folgende Daten:

[1] Comp. rend. *102*, S. 1116, 1251 und 1562; *103*, S. 277; *105*, S. 68.

I. 0·4715 *g* über H_2SO_4 getrocknete Substanz gaben 0·4061 *g* Jodsilber.

II. 0·5007 über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben 0·3756 *g* Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet 1 CH_3
	I	II	
CH_3	5·49	4·77	4·46

Methoxyl ist im Pilocarpin nicht nachzuweisen.

Wir möchten noch einen Umstand besonders hervorheben. Da das Pilocarpin zwei Stickstoffatome besitzt und ein Jodhydrat mit nur Einer Jodwasserstoffsäure liefert, so könnte man sich ja die beiden anderen nach unserer Methode nicht nachweisbaren Alkylgruppen am zweiten Stickstoffatom befindlich denken. Dem gegenüber wäre daran zu erinnern, dass auch in diesem Fall das Resultat nach unseren bisherigen Erfahrungen unmöglich in Bezug auf die beiden weiteren Alkylgruppen rein negativ hätte ausfallen können. In der Formel von Hardy und Calmels sind übrigens alle drei Methylgruppen an Einem Stickstoffatom vorhanden und dem entsprechend wollen ja die genannten Autoren bei der Zersetzung Trimethylamin beobachtet haben.

Es sei übrigens erwähnt, dass einzelne Forscher wie z. B. Chastaing[1] bei der derselben Zersetzung nur Methylamin beobachtet haben.

Wieder müssen wir betonen, dass das Pilocarpin, wenn die Formel von Hardy und Calmels richtig ist, bis jetzt die erste und einzige Ausnahme sein müsste, welche bei unserer Methode beobachtet worden wäre. Da wir nun anderseits, wie bereits erwähnt, nicht im Stande sind die Sache kritisch zu verfolgen, so müssen wir der zukünftigen Forschung die Entscheidung überlassen, ob in diesem Falle unsere Methode den Dienst versagt, oder ob die Formel von Hardy und Calmels vielleicht nicht genügend gestützt ist.

XI. Schranzhofer[2] hat seinerzeit das Methylbetaïn der Papaverinsäure darzustellen versucht und erhielt dabei merk-

[1] Bull. de la soc. chim., citirt nach Beilstein, 2. Auflage.

[2] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 521.

würdigerweise zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung des Betaïns, deren Verhältniss zu einander nicht aufgeklärt ist. Mit Rücksicht auf diesen Umstand hat Herr Prof. Goldschmiedt uns eine geringe Menge des vermeintlichen Betaïns in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, damit wir nach unserer Methode die Natur des Körpers als Betaïn sicher constatiren. Es hat sich nun gezeigt, dass die Zweifel begründet waren und dass die Verbindung gar kein Betaïn ist.

Die von uns untersuchte Substanz figurirt in der Arbeit von Schranzhofer als Methylester des Methylbetaïns der Papaverinsäure und besass den Schmelzpunkt von 126°.

Wie folgende Analyse zeigte, sind sämmtliche vier im Molekül existirenden Methylgruppen als Methoxyl vorhanden. Die Methylbestimmung war auch dem entsprechend rein negativ.

0·4443 *g* bei 100° getrocknet gaben bei der Methoxylbestimmung 1·1247 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
CH_3.....	16·14	16·71

Es ist nicht unmöglich, dass in der isomeren von Schranzhofer dargestellten Verbindung das Betaïn vorliegt.

Alle diese Verhältnisse wird Herr Prof. Goldschmiedt, sobald er in den Besitz einer genügenden Menge dieser kostbaren Verbindungen gelangt sein wird, genau untersuchen lassen.

Schliesslich wollen wir nicht unterlassen, allen Herren Fachgenossen, welche uns durch Überlassung von Präparaten in unserer Arbeit gefördert haben, hier unseren besten Dank abzustatten.

Zur Constitution des Resacetophenons

von

Georg Gregor.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz.

Die Lösung der Frage nach der Constitution des Resacetophenons scheiterte bisher an der Schwierigkeit der Feststellung des Ortes für die in das Resorcinmolekül eingetretene Acetylgruppe. Obgleich dieses Problem anscheinend leicht im Wege der Oxydation zu erledigen wäre, da zu erwarten steht, dass sich hiebei eine der drei theoretisch möglichen und auch bekannten Dioxybenzoësäuren bilden sollte, so ergaben sich bei der experimentellen Prüfung dieser Frage insoferne Schwierigkeiten, als sich überhaupt keine entsprechenden sauren Producte isoliren liessen.

Schon Nencki und Sieber,[1] denen wir die Erstdarstellung des Resacetophenons verdanken, versuchten im Verfolg des Problems die Oxydation mittels Chromsäure, in der Erwartung die Acetylgruppe in eine Carboxylgruppe überführen zu können; statt der erwarteten Resorcylsäure war aber nur Essigsäure nachweisbar, ein Beweis, dass die ganze Acetylgruppe abgespalten wurde. Auch A. Wechsler[2] operirte mit keinem günstigen Erfolge; sein Versuch, in alkalischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat ausgeführt, führte ebenfalls nur zum Nachweise der Essigsäure, als des einzigen sauren Körpers, welcher sich gebildet hatte.

[1] Journal für prakt. Chemie, N. F. 23, S. 147.

[2] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1894, S. 241.

Dieses negative Resultat des Wechsler'schen Versuches ist umsomehr überraschend, als nach Allem, was über die Oxydation der aromatischen Methylketone mittelst Kaliumpermanganat bekannt ist, die Bildung einer Dioxybenzoësäure sicher zu erwarten stand; ja seit den umfassenden Arbeiten des Prof. Claus[1] und seiner Schule, sowie der Arbeit Glücksmann's,[2] dem die Oxydation des einfachsten aromatischen Methylketons, des Acetophenons, als dessen directes Analogon das Resacetophenon zu betrachten ist, gelang, war man zu der Hoffnung berechtigt, nicht nur die Dioxybenzoësäure, sondern sogar das erste Oxydationsproduct, die Dioxybenzoylameisensäure, die Ketonsäure in dem Reactionsproducte vorzufinden. Von der Voraussetzung ausgehend, dass der anormale Verlauf der Oxydation des Resacetophenons möglicherweise durch die Hydroxylgruppen des Phenols bedingt ist, glaubte ich ein passendes Derivat des Resacetophenons der Oxydation unterwerfen zu sollen. Am geeignetesten hiezu schien mir das bereits von A. Wechsler dargestellte Diäthylproduct.[3] Der Versuch fiel durchaus günstig aus, es gelang mir nicht nur die entsprechende Ketonsäure zu isoliren, die als der erste bekannte Repräsentant einer Phenolketosäure zu gelten hat, sondern durch deren weitere Oxydation zu einer bekannten diäthoxylirten Resorcylsäure zu gelangen und somit die Constitution des Resacetophenons aufzuklären.

Nachstehend theile ich die Versuchsresultate mit.

Oxydation des Diäthylresacetophenons. Diäthoxylbenzoylameisensäure.

Je 6 *g* reiner, in Wasser suspendirter Substanz wurden nach und nach mit einer Lösung von Kaliumpermanganat und Ätzkali versetzt. Die Menge Kaliumpermanganat entsprach dem Verhältnisse von 1 Molekül $C_{12}H_{16}O_3$ zu 2 Molekülen $KMnO_4$

[1] Journal für prakt. Chemie, J. 1890, N. F. 41, S. 396, 483 — 1890, N. F. 42, S. 508, 517. — 1891, N. F. 43, S. 138, 531. — 1891, N. F. 44, S. 77. — 1892, N. F. 45, S. 377. — 1892, N. F. 46, S. 474. — 1893, N. F. 47, S. 420. — Berl. Berichte, *18*, 1856.

[2] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1890, S. 246.

[3] Monatshefte für Chemie, l. c

und 2 Molekülen KOH. Die violette Farbe des Reactionsgemisches geht langsam ins Dunkelgrüne über und entfärbt sich innerhalb einer Woche vollkommen. Die vom entstandenen Mangandioxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit Äther extrahirt. Der Ätherrückstand, welcher aus unveränderter Substanz besteht, ist gering. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bemerkt man eine Trübung, welche beim Schütteln mit Äther verschwindet.

Der Ätherrückstand ist gelblich gefärbt, sauer reagirend und erstarrt nach vollständigem Verjagen des Äthers zu einer krystallinischen Masse. Beim Umkrystallisiren aus Benzol erhielt ich den nicht scharfen Schmelzpunkt von 122—128° C.

Zur weiteren Reinigung wurde die Säure in der Hitze in Barytwasser gelöst, das überschüssige Bariumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Nach dem Abfiltriren vom Carbonat habe ich die das Bariumsalz enthaltende Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahirt, den Ätherrückstand aus Benzol umkrystallisirt. Die kleinen Kryställchen schmolzen scharf bei 127° C.

Aus 60 *g* Diäthylresacetophenon erhielt ich circa 10 *g* der Säure.

Dieselbe ist unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und eignet sich letzteres sehr gut zum Umkrystallisiren.

Mit verdünnter Eisenchloridlösung gibt die Säure keine Farbenreaction. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieselbe beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe auf, die in dunkelgraublau übergeht.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Werthe:

I. 0·2169 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1165 *g* Wasser und 0·481 *g* Kohlensäure.

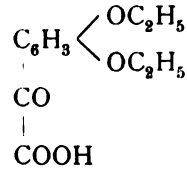
II. 0·2734 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Apparate 0·538 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_4O_3(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	
C	60·44	—	60·50
H	5·96	—	5·88
OC_2H_5	—	37·67	37·81

Oxim.

Die vorstehend aufgestellte Formel $C_8H_4O_3(OC_2H_5)_2$ fällt mit der Formel der Ketonsäure:



zusammen. Zum Nachweise der Ketonnatur und somit der Richtigkeit der vorskizzirten Formel stellte ich das Oxim dar. Zu diesem Zwecke wurde das Natriumsalz der Säure in Wasser gelöst, mit der fünffachen Menge salzsauren Hydroxylamins ebenfalls in wässeriger, Natriumcarbonat enthaltender Lösung versetzt. Nach einiger Zeit schied sich eine krystallinische Substanz ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol einen Schmelzpunkt von 130° C. (unter Zersetzung) ergab.

Da die Ausbeute der auskrystallisirten Substanz im Verhältnisse der angewandten Ketonsäure sehr klein schien, wurde das Filtrat mit Äther überschichtet und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, extrahirt. Der Ätherrückstand erwies sich identisch mit dem Körper, der bei 130° schmilzt.

Die Analyse des Oxims lieferte folgende Daten:

I. 0·2765 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd 0·15 *g* Wasser und 0·576 *g* Kohlensäure.

II. 0·3075 *g* Substanz lieferten bei der Bestimmung nach Dumas 15·7 cm^3 feuchten Stickstoff bei 15° C. und 737·1 *mm* Barometerstand, entsprechend 0·01783 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{14}O_4(N—OH)$
C	56·78	—	56·91
H	6·02	—	5·92
N	—	5·8	5·5

Nach diesen Zahlen unterliegt es keinem Zweifel, dass die erhaltene Substanz das Oxim der Ketonsäure darstellt.

Es ist demnach anzunehmen, dass die Acetylgruppe des Resacetophenons zu der Ketocarboxylgruppe oxydirt worden ist, im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_3(OC_2H_5)_2 \\ | \\ CO—CH_3 \end{matrix} + 3O = \begin{matrix} C_6H_3(OC_2H_5)_2 \\ | \\ CO—COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Einige Salze der Ketonsäure. Silbersalz.

Dasselbe wurde durch Erhitzen der Säure mit in Wasser suspendirtem Silberoxyd am Rückflusskühler (wobei theilweise Reduction eintrat), Filtriren und Abdampfen zur Krystallisation erhalten. Das Salz ist amorph.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0·3116 *g* des Silbersalzes lieferten nach dem Glühen 0·097 *g* metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}AgO_5$
Ag.....	31·12	31·30

Natriumsalz.

Dieses Salz wurde durch genaues Neutralisiren der Säure mit Natronlauge und Abdampfen bis zur Krystallisation erhalten. Es krystallisirt in feinen Schuppen.

0·391 *g* der rasch zwischen Filtrirpapier lufttrocken gemachten Substanz verloren bei 120° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0·1135 *g* an Gewicht.

Der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und geglüht gab 0·0758 *g* Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}NaO_5 + 6H_2O$
H_2O.....	29·02	29·34
Na.....	6·27	6·25

Bariumsalz.

Die Säure wurde in Barytwasser gelöst, das überschüssige Bariumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat bis zur Krystallisation abgedampft. Es scheidet sich das Salz in kleinen Kryställchen ab.

0·209 *g* der rasch zwischen Filtrirpapier lufttrocken gemachten Substanz verloren bei 120° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0·0395 *g* an Gewicht.

Der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und geglüht gab 0·064 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{13}O_5)_2Ba + 8H_2O$
H_2O	18·89	19·07
Ba	17·99	18·14

Andere Salze wurden dargestellt, indem das Ammonsalz der Ketonsäure in wässeriger Lösung mit den Acetaten einiger Metalle versetzt wurde.

Quecksilberacetat erzeugt einen starken weissen Niederschlag.

Bleiacetat erzeugt einen weissen Niederschlag.

Kupferacetat erzeugt in concentrirter Lösung einen grünlichweissen Niederschlag.

Zinkacetat erzeugt ebenfalls in concentrirter Lösung einen weissen Niederschlag.

Reduction der Ketonsäure.

1 *g* der Ketonsäure wurde in Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge gelöst und mit 20 *g* Natriumamalgam (4%) versetzt. Die Mengenverhältnisse entsprachen dem Verhältnisse von 1 Molekül Ketonsäure zu 2 Molekülen Natrium, von letzterem vorsichtshalber die vierfache Menge. Nach eintägigem Stehenbleiben wurde abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahirt. Der nach dem Abdestilliren des Äthers verbleibende Rückstand ist schwach gelblich gefärbt

und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den scharfen Schmelzpunkt von 116° C.

Die Ausbeute ist nahezu eine theoretische. Die Säure löst sich beim Erwärmen in Benzol auf und scheidet sich beim Erkalten des letzteren, in kleinen Kryställchen ab. Das Benzol eignet sich sehr gut zum Umkrystallisiren. Die Säure ist ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, dessgleichen in Alkohol und Äther. Auf Zusatz von wässeriger Eisenchloridlösung entsteht keine Farbenreaction. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelblauvioletter Farbe auf, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Körper in violetten Flocken ab, die sich in Kalilauge farblos auflösen.

Mit Hydroxylamin reagirt die Säure nicht. Da ich bei der Elementaranalyse keine auf eine zu erwartende Alkoholsäure stimmenden Zahlen erhielt, versuchte ich die Substanz von etwa nebenbei bei der Reduction entstandener indifferenter Substanzen zu befreien.

Ich löste desshalb die Säure in Natriumcarbonatlösung auf und schüttelte diese mit Äther. Ein Ätherrückstand, der aus indifferenter Substanz besteht, ist zwar erhalten worden, doch war derselbe zu gering, als dass er näher identificirt werden konnte, und sein Vorhandensein dürfte die Ursache des vorerwähnten Mangels an guter Übereinstimmung der Analysen gewesen sein.

Die aus dem Natriumsalz durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Schütteln mit Äther freigemachte und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol ganz rein erhaltene Säure schmolz bei 115° C. und gab bei der Elementaranalyse auf eine Alkoholsäure stimmende Zahlen.

Ich erhielt folgende analytische Daten:

0·2588 *g* Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·162 *g* Wasser und 0·5667 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_5$
C	59·73	60·00
H	6·95	6·66

Silbersalz.

Dasselbe wurde durch Kochen der Säure in wässeriger Lösung mit Silberoxyd am Rückflusskühler, Abfiltriren und Eindampfen dargestellt, wobei theilweise Reduction eintrat.

Bei der Analyse erhielt ich folgendes Resultat:

0·3258 *g* des Salzes gaben beim Glühen 0·102 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{15}AgO_5$
Ag.....	31·30	31·12

Andere Salze wurden dargestellt, indem mässig concentrirte Lösung des Ammonsalzes mit mässig concentrirter Lösung von Acetaten einiger Metalle versetzt wurde.

Calcium-, Barium- und Kupferacetat erzeugen keinen Niederschlag; Bleiacetat erzeugt einen weissen gelatinösen, Mercuroacetat einen starken weissen Niederschlag.

Oxydation der Ketonsäure.

Es stand zu erwarten, dass die Ketocarboxylgruppe durch Oxydation in eine Carboxylgruppe sich werde überführen lassen und dass es hiemit möglich sein werde, zu einer der drei bekannten diäthylirten Resorcylsäuren zu gelangen.

2 *g* der Ketonsäure wurden mit der entsprechenden Menge Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure in wässeriger Lösung durch circa 2 Stunden am Rückflusskühler erwärmt und hierauf längere Zeit stehen gelassen. Die dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit wurde mit Äther extrahirt, der Ätherrückstand mit Kalilauge neutralisirt, die Lösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt und mit Bariumchloridlösung versetzt. Der entstandene geringe Niederschlag, der nur von einer neugebildeten Säure herrühren konnte, da das Bariumsalz der Ketonsäure löslich ist, war braun gefärbt. Derselbe wurde mit Wasser aufgeschwemmt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahirt. Der Ätherrückstand war gelblich gefärbt, harzartig. Derselbe wurde wieder mit Kalilauge neutralisirt, in wässeriger Lösung mit

Thierkohle behufs Entfärbung gekocht, abermals mit Bariumchloridlösung gefällt und wie früher die Säure gewonnen. Durch dieses wiederholte Reinigen der ohnehin kleinen Menge verringerte sich dieselbe so, dass man weitere Versuche nicht mehr anstellen konnte. Man muss annehmen, dass eine Oxydation mit Chromsäurelösung eine tiefer gehende Zersetzung des ganzen Moleküls zur Folge hat.

Ich versuchte daher die Ketonsäure mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zu oxydiren.

Je 0·50 *g* Ketonsäure wurden mit Wasser erhitzt und unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit einer Permanganatlösung, welche 0·15 *g* Kaliumpermanganat enthielt, partienweise versetzt. Die Menge Kaliumpermanganat entsprach dem Verhältniss von 5 Molekülen Ketonsäure zu 2 Molekülen Kaliumpermanganat.

Nach dem Abkühlen wurde mit Äther extrahirt, der Ätherrückstand mit verdünnter wässeriger Kalilauge neutralisirt und mit Bariumchloridlösung gefällt, das entstandene Bariumsalz in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Äther extrahirt. Der Rückstand ist zwar gering, doch ist die Ausbeute besser als beim Oxydiren mit Chromsäure.

Bei wiederholter Darstellung in der beschriebenen Art erhielt ich genügend viel, um die Säure zu identificiren.

Der Ätherrückstand ist gelblich gefärbt; derselbe wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, diese Lösung behufs Entfärbung mit Thierkohle gekocht, filtrirt und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der entstandene flockige Niederschlag wurde mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet, in Benzol gelöst. Die Benzollösung mehreremal mit Thierkohle gekocht, filtrirt und zur Verdunstung des Lösungsmittels stehen gelassen. Man erhält so die Substanz in feinen weissen, seideglänzenden Schuppen, die bei 99° C. scharf schmelzen.

Die Säure reagirt nicht mit wässeriger Eisenchloridlösung.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Werthe:

I. 0·2561 *g* Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·154 *g* Wasser und 0·5871 *g* Kohlensäure.

II. 0·2615 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Methoxylapparate 0·5801 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_4O_2(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	
C	62·51	—	62·85
H	6·68	—	6·66
OC_2H_5	—	42·47	42·85

Silbersalz.

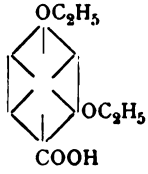
Dasselbe wurde durch Fällen des Ammonsalzes mit Silbernitratlösung erhalten. Bei der Analyse ergab sich nachstehendes Resultat:

0·3218 *g* desselben gaben beim Glühen 0·109 *g* metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

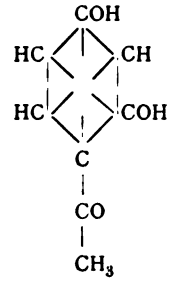
	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4Ag$
Ag	33·87	34·06

Vorstehende Analysen beweisen, dass die Ketonsäure durch Oxydation in eine diäthylirte Resorcylsäure übergeführt wurde und dass letztere — nach dem Schmelzpunkte zu schliessen — identisch ist mit der durch Oxydation des diäthylirten Resorcylaldehyds von Tiemann und Lewy[1] gewonnenen unsymmetrischen Diäthoxylresorcylsäure:



Dem Resacetophenon glaube ich demnach auf Grund vorstehender Thatsachen die Constitutionsformel:

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch., *10*, 2215.



beilegen zu dürfen, umsomehr als eine Atomumlagerung innerhalb des Resorcinmoleküls bei den stattgehabten Reactionen wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Diese Stellung für das eingetretene Acetyl steht auch sonst mit anderweitigen Erfahrungen im besten Einklang, da das zugehörige Wasserstoffatom am leichtesten substituirbar ist. Ich erinnere in dieser Hinsicht an die Substitution des in Rede stehenden Wasserstoffatoms durch COOH (Bistrzycki und Kostanecki[1]), durch CSSH (Přibram und Glücksmann[2]), durch COH (Tiemann und Lewy[3]) etc.

Wenn nun auch die Beweisführung für die Constitution des Resacetophenons als ausreichend gelten muss, so versuchte ich dennoch zur Ergänzung und weiteren Bestätigung der Verhältnisse die unsymmetrische Resorcylsäure selbst zu äthyliren, in der Absicht, dadurch abermals zu der oben beschriebenen diäthylirten Säure zu gelangen.

Die in guter Ausbeute isolirte Säure erwies sich aber nach dem gewichtsanalytischen Befunde als eine Monoäthylsäure, deren zweite Hydroxylgruppe wahrscheinlich eine Umlagerung zur Carbonylgruppe erfahren hat. Ich gedenke in einer nächsten Publication über diese interessante Verbindung, sowie auch über die anderen sich gleichzeitig gebildeten Producte der Reaction, mit deren Studium ich gegenwärtig beschäftigt bin, ausführlich zu berichten.

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch., *18*, 1984 und 3202.

[2] Monatshefte, 1892, S. 623.

[3] Berichte der deutschen chem. Gesellsch., *10*, 2212.

Über die Hydrirung des Chinins

von

Ed. Lippmann und **F. Fleissner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

Die jetzt allgemein übliche Structurformel für das Chinin lehrt uns, dass sein Molekül aus zwei Hälften, einer nicht hydrirten und einer partiell hydrirten, zusammengesetzt gedacht werden kann. Durch Aufnahme von Wasserstoff konnte die erstere Wasserstoff aufnehmen und hiedurch eine Spaltung der Verbindung möglicherweise bewirkt werden. Wie nun unsere Versuche zeigen, sind diese der obigen Hypothese nicht günstig, indem hier analog anderen Alkaloiden nur Wasserstoff angelagert wird, so dass ein Zerfall der Base hier nicht eintritt.

Die früheren Versuche der Hydrirung des Chinins wurden mit Zinn und Zink in saurer Lösung ausgeführt, und sind die hierüber bestehenden Angaben theils unverlässlich, theils veraltet. Wir haben bei der Ausführung unsere Versuche dem Verfahren der Hydrirung von Ladenburg mit Natrium in alkoholischer Lösung den Vorzug eingeräumt, weil hier grössere Mengen Wasserstoff eine vollständigere Hydrirung sichern, und weil die weitere Verarbeitung des Reactionsproductes eine viel leichter zu bewältigende ist, wenn man grössere Mengen des Alkaloids hydriren will.

20—30 *g* trockenes Chinin werden in $^1/_2$—$^3/_4$ *l* absoluten Alkohols gelöst, mit aufrechtstehendem Kühler verbunden und auf dem Wasserbade digerirt.

Man trägt nun die gleiche Gewichtsmenge Natrium in kleinen Stücken ein, so dass der Kolbeninhalt in lebhaftes

Sieden geräth. Später wird die Flüssigkeit dickflüssig, die Reaction derart träge, dass man dieselbe zu unterbrechen genöthigt ist.

Nach dem Erkalten wird Wasser und vorsichtig Salzsäure zugesetzt, der Alkohol abdestillirt und mit Ammon gefällt.

Die ausgeschiedene Masse vereinigt sich leicht zu weichen Klumpen, die im Aussehen vom Chinin abweichen. Man schüttelt mit Äther aus, trocknet dasselbe und destillirt den grössten Theil desselben ab. Nach längerem Stehen scheidet sich beim Erkalten unverändertes Chinin ab, das man an seinem kleisterartigen Aussehen leicht erkennt, während ein anderer dickflüssiger zäher Theil sich an den Gefässwandungen ausscheidet.

Eine Trennung beider Substanzen war nicht angezeigt, wesshalb das Reactionsproduct in derselben Weise hydrirt wurde. Wird nun die gefällte Base wieder mit Äther aufgenommen, so bemerkt man, wenn der Äther abdestillirt worden keine Ausscheidung von Chinin. Zur grösseren Vorsicht wurde die Anlagerung von Wasserstoff ein drittesmal ausgeführt, ohne dass das Endproduct im Aussehen eine Veränderung zeigte. Dieselbe trat selbst nach fünfmaliger Hydrirung nicht ein. Man erhält schliesslich eine syrupdicke sehr zähe Masse, die gelbe bis braune Färbung zeigt. Dieselbe wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Zinnchlorür oder Bleiacetat versetzt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, worauf die Flüssigkeit weit helleres Aussehen zeigte. Man zersetzt die Lösung mit Lauge, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung, nachdem dieselbe mit frisch ausgeglühter reiner Thierkohle entfärbt worden ist, mit Kalihydrat. Der ätherische Rückstand stellt ein blassgelb gefärbtes Öl dar, das bald dick wird und schliesslich zu einer amorphen, spröden, harten Masse eintrocknet. In Wasser ist dieselbe wenig löslich, in Weingeist, Benzol, Chloroform zerfliesslich. Weder durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels, noch durch Abkühlung bis —10° gelang es, dieselbe in krystallinischer Form zu erhalten. In Petroleumäther ist dagegen die Substanz unlöslich und wird die concentrirte ätherische Lösung durch dieses Mittel ölig gefällt; erstarrt dann bei Abkühlung, um wieder bei Zimmertemperatur die ölige Beschaffenheit anzunehmen. Leider erwies sich die

Hoffnung, die Hydrobase in ein gut krystallinisches Salz überzuführen, als illusorisch, da sämmtliche Salze amorph in H_2O-Alkohol zerfliesslich sind. Die Hydrobase besitzt einen schwachen chinolinähnlichen Geruch, fluorescirt in schwefelsaurer, salpetersaurer Lösung, gibt mit Chlorwasser und Ammon die Chininreaction. Eisenchlorid gibt in verdünnter schwach saurer Lösung eine sehr intensive Grünfärbung, die bei weiterem Zusatz von Chlorid in Rothbraun übergeht. Andere Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure, Kaliumbicarbonat wirken ähnlich. Diese Grünfärbung ist höchst charakteristisch selbst für Spuren des Hydrokörpers.

Ammoniakalische Silberlösung wird bei Gegenwart von Weingeist durch die Base sofort beim Erwärmen reducirt. Die meisten Salze, wie das salpetersaure, schwefelsaure, sind ölig und laden begreiflicherweise nicht zur weiteren Untersuchung ein. Auch das Pikrat, wie das ferrocyanwasserstoffsaure Salz sind nicht gut charakterisirt. Die für die Analyse gewählte Substanz war hellgelb gefärbt und wurden die Producte verschiedener (2—5) Hydrirungen hiezu ausgewählt.

I. 0·1961 *g* bei 105—110° getrockneter Base gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·5385 *g* Kohlensäure und 0·1535 *g* Wasser.
II. 0·1778 *g* gaben 0·486 *g* Kohlensäure und 0·1348 *g* Wasser.
III. 0·172 *g* gaben 0·4727 *g* Kohlensäure und 0·1348 *g* Wasser.
IV. 0·1514 *g* lieferten 0·4143 *g* Kohlensäure und 0·1233 *g* Wasser.

	Gefunden				Berechnet für	
	I	II	III	IV	$C_{20}H_{28}N_2O_2$	$C_{20}H_{26}N_2O_2$
C	74·89	74·45	74·90	74·63	73·17	73·62
H	8·70	8·84	8·7	9·04	8·53	7·97

Auffallend ist nach diesen Analysen der constant zu hohe Kohlenstoffgehalt, für den wir keine ausreichende Erklärung zu geben im Stande sind! Ob hier nicht Gemenge von verschiedenen Hydrobasen, wie Dihydro- und Tetrahydrochinin vorliegen, lässt sich durch die Analyse wohl schwer entscheiden, indessen nehmen wir das Product als Tetrahydrochinin an.

Neutrales Chlorhydrat.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird die Base in trockenem alkoholfreien Äther gelöst und getrocknetes Salzsäuregas langsam eingeleitet. Man erhält so weisse oder gelblich gefärbte Flocken, die zu Klumpen leicht zusammenballen, wesshalb das Einleiten unter Schütteln erfolgen soll. Man löst eine Probe in Wasser und prüft, ob die Lösung sauer reagirt. Ist dies der Fall, so setzt man, wenn die Reaction noch sauer sein sollte, eine kleine Menge in Äther gelöster Base hinzu, lässt einige Stunden stehen und kocht bei aufsteigendem Kühler, bis der Kolbeninhalt neutral reagirt. Der ziemlich voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, mit getrocknetem Äther gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz wird beim Reiben leicht elektrisch, ist an der Luft ausserordentlich hygroskopisch und zerfliesst, längere Zeit an die Luft gebracht, zu einer klebrigen Masse.

I. 0·255 *g* im Vacuum getrockneter Substanz wurden mit Ätzkalk geglüht, mit Salpetersäure angesäuert etc., gaben 0·1530 *g* Chlorsilber.

II. 0·2044 *g* gaben 0·4673 *g* Kohlensäure und 0·1517 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{28}N_2O_2HCl+H_2O$
	I	II	
Cl.....	9·32	—	9·73
C.....	—	62·35	62·74
H	—	8·24	8·10

Saures Chlorhydrat. Durch längeres Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Hydrokörpers kann das saure Salz analog dem neutralen erhalten werden. Wenn der Äther sauer reagirt, so kann man das Einleiten des Gases sistiren. Man lässt einige Zeit stehen, schüttelt kräftig durch, filtrirt, trocknet rasch im Vacuum. Das Salz gleicht im Aussehen sehr der neutralen Verbindung, nur ist

dasselbe noch hygroskopischer an der Luft, während es sich in verschlossenen Gefässen gut hält.

Chloroplatinat. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Alkaloids mit Platinchlorid, so fällt ein gelber Niederschlag, der aus kleinen Nädelchen besteht. Derselbe wurde kalt abgesaugt, gewaschen, auf einer Platte dann bei 110° getrocknet.

0·3111 *g* der getrockneten Verbindung gaben geglüht 0·0812 *g* Platin

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{28}N_2O_2PtCl_6H_2$
Pt.....	26·10	26·36

Das neutrale und saure Sulfat werden erhalten, wenn man zu einer ätherischen Lösung der Base eine solche von Schwefelsäure in Äther zutropfen lässt, so lange die erste alkalisch reagirt, dann ist nur das neutrale Salz gebildet.

Bei weiterem Zusetzen von Säure entsteht das Bisulfat. Die Sulfate zeigen sehr ähnliches Verhalten wie die Chlorhydrate, sie sind ebenso zerfliesslich an der Luft wie die letzteren.

Acetylverbindung. Da im Chinin bekanntlich eine Hydroxylgruppe, welche die Bildung von Äthern gestattet, angenommen wird, so sollte im Hydrochinin diese letztere intact bleiben, was durch nachfolgende Thatsachen bestätigt wird.

Wird eine gewogene Menge des Acetats mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 12 Stunden am Wasserbade, dann über freiem Feuer erwärmt, so erhält man eine tiefbraune Lösung, die zur Zersetzung des überschüssigen Anhydrids mit viel Wasser gekocht, dann mit Pottaschelösung neutralisirt und gefällt wird. Man erhält so ein gelbes Öl, das mit Äther ausgeschüttelt wird. Dieser wird getrocknet und abdestillirt; der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, mit Zinnchlorür gefällt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, die Lösung mit Lauge gefällt, mit Äther extrahirt. Man erhält ein blondes Öl, welches zu einem dickflüssigen Magma eintrocknet.

0·1543 *g* gaben 0·4046 *g* CO_2 und 0·1138 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{27}(C_2H_3O)O_2N_2$
C	71·51	71·35
H	8·2	8·1

Die hieraus mit alkoholischem Ätzkali erhaltene Base enthielt C 74·05, H 8·41. Zur Bestimmung der Acetylzahl wurden 0·4132 *g* mit alkoholischem Ätzkali verseift, der Alkohol entfernt, mit Phosphorsäure angesäuert und destillirt. Die übergegangene Essigsäure wurde mit $^1/_{10}$ normaler Kalilauge titrirt.

Es wurden verbraucht 11·8 cm^3, welche 17·1% Essigsäurehydrat entsprechen, während $C_{20}H_{27}(C_2H_3O)O_2$ 16·2 Essigsäurehydrat erfordert. Hieraus geht die a priori wahrscheinliche Thatsache hervor, dass im Hydrochinin nur eine Hydroxylgruppe wie im Chinin vorhanden ist.

Hydrochlorapohydrochinin. Chinin wird durch concentrirte Salzsäure in das Chlorhydrat des Hydrochlorapochinins unter Bildung von Chlormethyl $C_{19}H_{22}N_2O_2 3HCl$ überführt. Von den drei Molekülen angelagerter Salzsäure sind jedoch nur zwei an Stickstoff, eines an Kohlenstoff gebunden, so dass letzteres nicht mehr abgespaltet werden kann, während bekanntlich die ersteren durch verdünntes Alkali sofort zersetzt werden. Bei der Hydrirung wäre es möglich gewesen, dass anstatt Salzsäure sich Wasserstoff an die Kohlenstoffe anlagert, dann müsste sich ein Salz mit zwei Salzsäuren bilden, das selbstverständlich leicht zersetzbar wäre. Dies ist nach den oben angeführten Versuchen hier nicht der Fall, es bildet sich das Hydrochlorhydroapochinindichlorhydrat, wo nur 2HCl überhaupt abspaltbar erscheinen. Hieraus kann man schliessen, dass im Hydrochinin die doppelte Bindung wie im Chinin zwischen zwei Kohlenstoffatomen vorhanden und dass dieselbe nicht durch Wasserstoff gelöst wird. Das Tetrahydrochinin wurde mit concentrirter, bei 0° gesättigter Salzsäure im Einschmelzrohr circa 10 Stunden bei 150° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entweichen grosse Mengen von Chlormethyl und der Röhreninhalt löst sich vollkommen in Lauge. Tritt jedoch dies nicht ein, so muss das Erhitzen noch fortgesetzt werden.

Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde zur Entfernung des grössten Theils der Säure eingedampft, die Flüssigkeit

nachdem sie mit Thierkohle entfärbt worden, mit Soda gefällt. Der flockig ausgeschiedene Niederschlag wird mit Äther extrahirt, und die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung abdestillirt, wo dann ein weisser oder schwach gelb gefärbter Niederschlag gefällt wird. Derselbe wurde abfiltrirt, mit trockenem Äther gewaschen, im Vacuum getrocknet. Das so erhaltene Hydrochlorapohydrochinin stellt sehr kleine Nadeln oder Körner vor, die in Äther schwer löslich, in Weingeist zerfliesslich sind. Seine weingeistige Lösung, die Silbernitrat in der Kälte reducirt, reagirt stark alkalisch. Fehling'sche Lösung wird hingegen erst beim Kochen reducirt. Schon beim Erhitzen auf 105° wird die Substanz unter Verfärbung verändert, welche bei 140—150° wesentlich zunimmt, so dass dieselbe dunkelbraun gefärbt wird, ohne eigentlich zu schmelzen. Mit salpetersaurem Silber kann das Chlor selbst nach längerem Erhitzen nicht nachgewiesen werden.

I. 0·2655 *g* bei 100° getrockneter Krystalle lieferten nach dem Glühen mit Kalk, Neutralisiren mit verdünnter Salpetersäure etc. 0·0927 *g* Chlorsilber.

II. 0·1603 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·389 *g* Kohlensäure und 0·1603 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{26}N_2O_2HCl$
	I	II	
Cl	8·73	—	10·2
C.....	—	66·18	65·05
H.....	—	7·76	7·7

Die Salze dieser Base sind zerfliesslich und lassen sich nicht umkrystallisiren. Bedenkt man, dass bei wiederholtem Behandeln mit alkoholischer Lauge und Wasserstoff in statu nascendi auch die Wirkung der ersteren in Betracht zu ziehen wäre, so liegt die Vermuthung nahe, dass diese Reaction eine Condensation zweier Moleküle unter Abscheidung von Wasser oder Methylalkohol zur Folge hatte.

$$2C_{20}H_{24}N_2O_2 + 8H = CH_3HO + C_{39}H_{54}N_4O_3.$$

Diese Formel würde C 74·76 und H 8·62 verlangen, welche Zahlen mit den gefundenen in Übereinstimmung wären, allein diese Verbindung würde bei der Methoxylbestimmung

nur 5% Methoxyl verlangen, während Tetrahydrochinin 9·4% Methoxyl entspricht. Treten an 2 Moleküle Base unter Abscheidung von 1 Molekül Wasser 8 Wassertoffe, so gelangt man zur Molecularformel $C_{40}H_{64}N_4O_8$, mit welcher die gefundenen Zahlen ebenfalls übereinstimmen. Allein hier wäre die Bildung eines Acetylderivates $C_{40}H_{58}(C_2H_3O)N_4O_8$ zu erwarten, welchem 9·4 Essigsäure entsprechen würde, während wir 17·1% gefunden haben!

Die Untersuchung über die physiologische Wirkung des Hydrochinins, welche Herr Dr. A. Kreidl, Assistent am physiologischen Institute in Wien, vorzunehmen die Güte hatte, ergab Folgendes:

»0·01 *g*, subcutan injicirt, bewirken bei Fröschen nach kurzer Zeit Aufhebung der Athmung und Verlust der willkürlichen und reflectorischen Bewegungen, wobei die Herzcontractionen normal erhalten bleiben. Nerven und Muskel zeigen bei elektrischer Reizung ein normales Verhalten; nach mehreren Stunden ist bei der gleichen Dosis bei normalem Herzschlag von den Nerven aus auf elektrische Reizung keine Zuckung zu erhalten, während die Muskeln noch direct erregbar sind 0·05—0·1 *g* wirken letal.

Bei Warmblütern (Kaninchen) bewirken 0·01—0·02 *g*, in die Vene injicirt, Athemstillstand und Lähmung bei erhaltenen Herzbewegungen, Nerven und Muskel direct erregbar. 0·1 bis 0·15 *g*, subcutan injicirt, rufen Krämpfe hervor.

0·5 *g*, subcutan injicirt, tödten das Thier, das zuerst Kaukrämpfe bekommt, unter allgemeinen Krämpfen.«

Wir waren mit der Ausführung dieser Arbeit seit Februar d. J. beschäftigt, als im April-Heft dieser Monatshefte eine Untersuchung von v. Koneck, im Grazer Universitätslaboratorium ausgeführt, publicirt wurde, welche die Hydrirung des Cinchonins betrifft. Auch Koneck v. Norwall hat bei den Elementaranalysen seiner Hydrobase zu hohe Zahlen erhalten, welche ihm räthselhaft erscheinen!!

Wir brauchen kaum hinzuzufügen, dass unsere Untersuchung von dieser Arbeit in keiner Beziehung beeinflusst worden ist!

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. VII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XVII. SITZUNG VOM 4. JULI 1895.

Erschienen ist das Heft V (Mai 1895) des 16. Bandes der Monatshefte für Chemie.

Der Vorstand des paläontologischen Institutes der k. k. Universität in Wien spricht den Dank aus für die diesem Institute überlassene Collection untertriasischer Cephalopoden aus dem von Dr. C. Diener im Central-Himalaya gesammelten Materiale.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt weitere Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Abhandlung von Prof. Dr. G. Jaumann in Prag: »Über longitudinales Licht«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie im physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeit von Prof. Dr. Ign. Klemenčič: »Über den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch oscillatorische Condensatorentladungen«.

Herr Dr. Alfred Burgerstein, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, übersendet eine Abhandlung, betitelt:

»Vergleichend-histologische Untersuchungen des Holzes der Pomaceen«.

Herr Prof. Rudolf Andreasch an der k. k. Staats-Oberrealschule in Währing (Wien) übersendet folgende zwei, mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie ausgeführte Arbeiten:

1. »Über Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure«.
2. »Zur Kenntniss der Thiohydantoïne«.

Herr Emil Waelsch, Privatdocent an der k. k. deutschen technischen Hochschule zu Prag, übersendet eine Mittheilung: »Untersuchungen zu einer Binäranalyse mehrdimensionaler Räume«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Die homogenen Coordinaten als Wurfcoordinaten«, von Prof. Dr. Gustav Kohn in Wien.
2. »Beitrag zur Geschichte der Begriffe Base, Säure und Salz«, von Dr. Ernst Elich in Berlin.

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine von Frau Prinzessin Therese von Bayern und von ihm ausgeführte Arbeit: »Über einige Fischarten Mexiko's und die Seen, in welchen sie vorkommen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner übergibt den zweiten Theil seiner »Photometrischen Untersuchungen auf pflanzenphysiologischem Gebiete«, betitelt: »Untersuchungen über den Lichtgenuss der Pflanzen, mit Rücksicht auf die Vegetation von Wien, Cairo und Buitenzorg auf Java«.

Das w. M. Herr Prof. Friedr. Brauer übergibt eine Arbeit über einige neuerer Zeit beschriebene neue Gattungen der Muscarien.

Ferner legt Herr Prof. Brauer eine Arbeit von Herrn Assistenten Anton Handlirsch vor, welche den Schluss zu

dessen Abhandlungen »Monographie der mit *Nysson* und *Bembex* verwandten Grabwespen« bildet.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang übergibt eine Mittheilung mit dem Titel: »Beobachtungen über die Widerstandsänderung des Contactes zweier Leiter durch elektrische Bestrahlung«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine von Herrn Siegfried Blumenfeld im I. chemischen Universitäts-Laboratorium ausgeführte Untersuchung; »Über Cinchomeronsäurederivate«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Konrad Natterer: »Über einige von dem Botaniker Dr. Otto Stapf aus Persien mitgebrachte salzhaltige Erd- und Wasserproben und deren Beziehungen zu den Meeresablagerungen«, mit einem Anhang, enthaltend die Analyse einer Wasserprobe aus dem Gaukhane-See, ausgeführt von Dr. Adolf Heider (†).

Das c. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Polarisation und Widerstand einer galvanischen Zelle«, von Prof. Franz Streintz an der k. k. technischen Hochschule zu Graz.
2. »Die Laplace'sche und die Salmon'sche Schattentheorie und das Saturnringschatten-Problem«, von Dr. Hugo Buchholz in Jena.

Herr Dr. Tad. Garbowski in Wien überreicht eine unter Mitwirkung des Dr. C. Grafen Attems aus Graz ausgeführte Arbeit, betitelt: »Phyletische Deutung der *Lithobius*-Formen«.

Herr Adolf Steuer überreicht eine im zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit, betitelt: »Die Sapphirinen des Mittelmeeres und der Adria,

gesammelt während der fünf Pola-Expeditionen 1890 bis 1894«.

Herr E. B. Rosenstadt, Assistent am zoologisch-anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Untersuchungen über die Organisation und postembryonale Entwickelung von *Lucifer Reynaudii*«.

Über einige von dem Botaniker Dr. Otto Stapf aus Persien mitgebrachte salzhaltige Erd- und Wasserproben und deren Beziehungen zu Meeresablagerungen.

Mit einem Anhang, enthaltend die Analyse einer Wasserprobe aus dem Gaukhane-See, ausgeführt von Dr. Adolf Heider (†)

von

Dr. **Konrad Natterer.**

Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Hofrathes Ad. Lieben.

Mit Unterstützung des ehemaligen Leibarztes des Schah, des verstorbenen Dr. J. E. Polak, hat Herr Dr. Otto Stapf, derzeit am botanischen Garten zu Kew bei London, im Jahre 1885 eine botanische Untersuchung des südwestlichen Persiens, des Gebirgslandes zwischen dem Persischen Meerbusen und dem in der Mitte von Persien gelegenen Steppengebiet, vorgenommen. Es sind daselbst stellenweise Höhen von über 4000 *m*. Wegen der grossen örtlichen Höhenschwankungen und wegen des steten, auch in horizontal benachbarten Gebieten vorhandenen Wechsels der physikalischen und chemischen Beschaffenheit des Bodens zeigten sich oft auf einem kleinen Raume bedeutende Unterschiede in Bezug auf Pflanzenwuchs. Mitbestimmend für Pflanzenwuchs und Bodenbeschaffenheit ist die dort in der Regel herrschende sehr grosse Trockenheit der Luft, die geringe, sich auf 3—4 Monate im Jahre zusammendrängende Menge von atmosphärischen Niederschlägen, sowie der grosse Temperaturunterschied zwischen Tag und Nacht und zwischen den einzelnen Jahreszeiten.

Für jene Gebiete Persiens, welche zwischen den annähernd parallel zu einander, und zwar zumeist in nordwest-südöstlicher Richtung verlaufenden Gebirgszügen liegen und ohne Abfluss in das Meer oder in den Caspi-See sind, kommt, wie Tietze[1] hervorhob, in Bezug auf die fortschreitende Versalzung des Bodens und auf die Bildung von Salzseen der Umstand zur Geltung, dass fast alles zu ihnen gelangende Wasser, wenn auch oft nur in minimalen Mengen, Salze in Lösung enthält, welche sich bei der Verdunstung des Wassers anhäufen. Tietze fügt bei, dass die den Salzsteppen oder Salzseen Persiens zufliessenden oder zusickernden Wässer oft von ziemlich grossem Salzgehalt sein müssen, da an vielen Stellen des Landes eine der Miocänzeit angehörige Steinsalzformation vorhanden ist, die ausgelaugt werden kann.

Die von mir untersuchten Probeobjecte stammten zum Theil aus dem im Osten von Isfahan gelegenen Steppengebiet, zum Theil aus der Gegend im Südosten von Schiras.

Nach Mittheilungen des Herrn Dr. Stapf war das Steppengebiet im Osten von Isfahan bis zum Jahre 1870 stellenweise vom Sajende-Rud aus künstlich bewässert und ziemlich gut bebaut gewesen. In jenem Jahre sind wegen Missernte die Bewohner der Dörfer jenseits des nahe bei Isfahan gelegenen Hügellandes Kuh-i-Pinar an Hunger gestorben. Drei Bodenproben wurden in der Nähe von solchen ehemaligen Dörfern gesammelt, davon eine auf der Stelle eines früheren Ackerfeldes. Das Dorf Khale Abdullah lag ziemlich weit im Norden vom Sajende-Rud und fast in der halben Entfernung von der Stadt Isfahan und dem Nordende des abflusslosen Gaukhane-Salzsees. Die Dörfer Edschijeh und Kafrun lagen, durch eine sehr sterile, nur spärliche, sehr zerstreute Vegetation aufweisende Steppe von einander getrennt, in der Nähe des Südufers des Sajende-Rud im zweiten und dritten Sechstel der Strecke zwischen Khale Abdullah und dem Nordende des Gaukhane-Sees. Das Dorf Wersenäh befand sich knapp am Südufer des Sajende-Rud im zweiten Drittel der Entfernung

[1] Zur Theorie der Entstehung der Salzsteppen. Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, *27*, 341 (1877).

von Khale Abdullah und dem Nordende dieses Sees, in welchen sich, wie Stapf nachgewiesen hat, der Sajende-Rud ergiesst, während man früher geglaubt hatte, dass sich dieser Fluss im Sande oder in einem Sumpfe verliere. In der halben Entfernung von Wersenäh und dem Gaukhane-See beginnt das Delta des Sajende-Rud. Nahe bei der Nordgrenze dieses Deltas, im Norden des sich nach den Vermessungen Stapf's von NNW nach SSO oval erstreckenden Gaukhane-Sees liegt der Basaltberg Kuh-Siah. Am Fuss desselben hat Dr. Stapf eine Bodenprobe genommen und nicht weit davon — am nordöstlichen Ufer des Gaukhane-Sees[1] — weisses, den Boden bedeckendes Salz aufgelesen. Die Proben aus diesem Steppengebiet im Osten von Isfahan sind im Herbst (Ende September und Anfangs October) gesammelt worden.

In der Nähe von Schiras hatte Dr. Stapf Ende Juni 1885 dem nach dieser Stadt benannten kleinen, länglichen, sich von NW nach SO erstreckenden Salzsee eine Wasserprobe entnommen, und zwar am NW-Ende. Etwas südlich von der Entnahmsstelle fliesst viel Süsswasser in den See. Wieder etwas weiter im Süden, jedoch ebenfalls noch an der nordwestlichen Schmalseite des Sees ergiesst sich ein bitterer Bach in den See oder besser gesagt in den daselbst an den See grenzenden Karabay-Sumpf. In der Nähe dieses bitteren Baches an der Nordseite der Kuh-i-Kuhek genannten Hügelkette in der Ebene von Schiras hat Stapf eine bittere Erde angetroffen.

Die analytische Untersuchung der mir von Dr. Stapf übergebenen Wasser-, Salz- und Bodenproben habe ich mit langen Unterbrechungen im Laufe der letzten Jahre im Anschluss an meine vielen Analysen von Wasser- und Grundproben aus dem östlichen Mittelmeer und aus dem Marmara-Meer[2] vorgenommen.

---

[1] Eine Flasche mit Wasser aus diesem See hat Herr Dr. Stapf bald nach seiner Rückkehr dem 1893 gestorbenen Dr. Ad. Heider zur Analyse übergeben. Die in Dr. Heider's Nachlass vorgefundenen Daten sind als Anhang beigefügt.

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. 13, 14, 15 und 16 (1892—1895), aus den Berichten der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres, beziehungsweise für Tiefseeforschungen in den Denkschriften, Bd. 59—62.

Zunächst seien die in Wasser unlöslichen (oder schwerlöslichen) analysirten Bodenbestandtheile angeführt. Über deren procentische Zusammensetzung gibt Tabelle I, über deren atomistische Zusammensetzung Tabelle II Auskunft.

Zur Gewinnung der leicht löslichen, salzartigen Theile der Bodenproben waren durch Einlegen in Wasser, durch Verrühren damit und durch Filtriren später zu besprechende wässerige Auszüge (je nach dem Gehalt an leicht löslichen Salzen 200—400 *g* Erde und 2 *l* Wasser) hergestellt worden. So wie ich hiebei auf vollständige Erschöpfung der Bodenproben betreffs der in Wasser weniger leicht löslichen Bestandtheile (Gyps) keinen Werth legte, strebte ich bei dem während des ersten Filtrirens begonnenen und dann — nach je einer halben Minute Absitzenlassens des mit frischem Wasser Aufgerührten — zunächst noch unter Filtration, später unter Abgiessen fortgesetzten Abschlämmen nicht eine, ja doch nur willkürliche Abgrenzung der fein- und grobkörnigen Bodenbestandtheile an, sondern trachtete darnach, möglichst unvermischt das ganz leicht Abschlämmbare (Lehmartige) und das ganz Grobe (Sand und Steinchen) zu bekommen. Das Mittelfeine wurde also vernachlässigt.

Die Bodenprobe aus der pflanzenlosen Salzwüste bei Khale Abdullah gab so 42% Lehmartiges und 5·5% seesandartigen, etliche ganz kleine (1—3 mm^3 grosse), splitterige und rundliche, weisse und graue Steinchen enthaltenden Schlämmrückstand. Die Bodenprobe aus der sehr sterilen Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun gab 27% Lehmartiges und 47% Schlämmrückstand. (Als Schlämmrückstand blieb ein Gemisch von ziemlich feinem und grobem Sand mit ziemlich vielen, bis $^1/_4$ cm^3 grossen verschiedenfärbigen, schwarzen, grauen, röthlichen, gelblichen und rein weissen, theils rundlichen, theils kantig-eckigen Steinchen, alle, ausser den rein weissen, leicht zerreiblich, ein Theil von ihnen beim Zerreiben ein lehmartiges Pulver gebend. Beim ersten Zerreiben der schwarzen und grauen Steinchen trat ein schwefelartiger Geruch auf.) Die Probe des relativ guten Bodens (ehemaligen Weizenackers) bei Wersenäh gab 65·5% Lehmartiges und 6% Schlämmrückstand: letzterer war ein ziemlich feiner Sand fast ohne

Steinchen. Die Bodenprobe aus der Wüste mit spärlicher Halophytenvegetation am Fusse des Basaltberges Kuh-Siah gab 42% Lehmartiges und 25% seesandartigen Schlämmrückstand, welcher etliche ganz kleine, einige Cubikmillimeter grosse, splittrige und rundliche, weisse und schwarze Steinchen enthielt. Es sei noch bemerkt, dass sich nur in einer Bodenprobe, nämlich in der aus der sehr sterilen Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun, grössere Steinchen fanden, und zwar ziemlich viele, bis zu mehreren Cubikcentimetern grosse, zum Theile platte, immer abgerundete, zumeist von dunkelgrauer Farbe. Knollen von Lehmfarbe und von bedeutender Härte und Compactheit, welche beim Einlegen in Wasser zu einem sandigen Pulver zerfielen, gab es in allen vier Bodenproben, am wenigsten in der aus der Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun, am meisten in der aus der Wüste. am Fusse des Kuh-Siah. Ihre Grösse schwankte um Haselnussgrösse, in der Bodenprobe aus der Wüste beim Kuh-Siah waren übernussgrosse derartige Knollen dabei.

Die groben, sandartigen oder aus Steinchen bestehenden Theile der Bodenproben enthielten keine Phosphorsäure, die lehmartigen Theile von ihnen wiesen nur äusserst geringe Mengen von Phosphorsäure auf, und zwar diejenigen der Bodenprobe aus der Wüste beim Kuh-Siah am wenigsten, diejenigen der Bodenprobe aus der Wüste bei Khale Abdullah etwas mehr und diejenigen der Bodenprobe aus dem ehemaligen Weizenacker bei Wersenäh am meisten.

So wie bei den lehmartigen Grundproben des östlichen Mittelmeeres konnte ich auch bei den Erdproben aus dem persischen Wüsten- und Steppengebiet während des in einer Glasröhre in einem Strome von trockener Kohlensäure ausgeführten schwachen Glühens der zerriebenen und bei 100° getrockneten Proben das Vorhandensein organischer Substanzen an dem dabei auftretenden Geruch wahrnehmen. Zuweilen erinnerte der bei dieser trockenen Destillation auftretende Geruch auffallend an den beim Erhitzen der Meeresgrundproben beobachteten. Ein solcher, aldehyd- oder ketonartiger, überdies etwas an Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen erinnernder Geruch war der aus

dem vorgelegten gewogenen Chlorcalciumrohr entweichenden Kohlensäure am stärksten bei der Bodenprobe des ehemaligen Weizenackers bei Wersenäh eigen, und zwar sowohl beim lehmartigen als beim sandartigen Theil derselben. Von den drei anderen Bodenproben gaben die lehmartigen Theile bei der trockenen Destillation einen geringen, die sandigen Theile fast keinen derartigen Geruch, mit Ausnahme der Bodenprobe aus der Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun, deren sandartiger Theil bei dem Erhitzen einen ziemlich starken, stechenden, aldehydartigen Geruch entwickelte. Beiläufig sei noch bemerkt, dass der lehmartige Theil der Bodenprobe aus der Wüste bei Khale Abdullah beim Beginn des Erhitzens im Kohlensäurestrome einen kreosotartigen Geruch lieferte, und dass ein ebensolcher und ein brenzlicher Geruch bei dem Sandartigen der Bodenprobe aus dem ehemaligen Ackerfelde, dagegen ein pyridinartiger bei dem Lehmartigen der Bodenprobe aus der Wüste beim Kuh-Siah während des kurzen Ausblasens der erhitzten Kugel des vorgelegt gewesenen Chlorcalciumrohres (zum Zwecke der Austreibung darin niedergeschlagener Producte der trockenen Destillation) auftrat.

Die Gegenwart wechselnder Mengen von Pflanzenresten und anderweitigen organischen Substanzen veranlasst es auch, dass sich bei dem Erhitzen der Proben im Kohlensäurestrome in verschiedenem Grade eine Verkohlung einstellte. Am stärksten war die Verkohlung natürlich bei beiden Theilen der Bodenprobe des ehemaligen Ackerfeldes. So gut wie gar keine Verkohlung trat beim Erhitzen der reinsandigen Theile der drei anderen Bodenproben ein. Auch bei ihren lehmartigen Theilen war die Verkohlung gering, sie zeigte sich in einer Graufärbung der erhitzten Pulver. Nur bei der Erde aus der Gegend von Wersenäh kam beim Erhitzen des Lehmartigen eine dunkelgraue, beim Erhitzen des Sandartigen eine schwarze Farbe zum Vorschein. Beim nachträglichen Erhitzen im Sauerstoffstrome verschwanden wegen Verbrennung der Kohle diese Dunkelfärbungen der Proben, und es stellte sich wegen Oxydation des Eisenoxyduls eine schwach röthliche Färbung ein. Dass dabei mehr kohlige Substanz verbrannt als Sauerstoff von Eisenoxydul aufgenommen wurde,

ergibt sich daraus, dass bei diesem auf das Glühen im Kohlensäurestrome folgenden Glühen im Sauerstoffstrome immer eine Gewichtsabnahme der in einem Porzellanschiffchen befindlichen Probe eintrat. Und zwar betrug diese Gewichtsabnahme beim Lehmartigen der Bodenprobe aus der Wüste bei Khale Abdullah 0·39, beim Sandartigen derselben Bodenprobe 0·23%, beim Lehmartigen der Bodenprobe aus der Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun 0·82, beim Sandartigen derselben Bodenprobe 0·13%, beim Lehmartigen der Bodenprobe vom ehemaligen Weizenacker bei Wersenäh 1·33, beim Sandartigen derselben Bodenprobe 1·37%, beim Lehmartigen der Bodenprobe aus der Wüste beim Berge Kuh-Siah 0·10, beim Sandartigen derselben Bodenprobe 0·13% der lufttrockenen Proben.

Während die angeführten Zahlen ungefähr die Mengen der beim Erhitzen der Bodenproben im Kohlensäurestrome gebildeten und im Rückstand gebliebenen kohligen Substanzen angeben, liefert der Vergleich der bei eben diesem Erhitzen eingetretenen Gewichtsabnahme mit dem Gewicht des weggegangenen, im Chlorcalciumrohr aufgefangenen Wassers einen Anhaltspunkt zur annähernden Beurtheilung der Menge jener organischen Körper, welche bei der trockenen Destillation der Bodenproben entwichen sind. Wie oben erwähnt, führte der Kohlensäurestrom die leichtflüchtigen Theile dieser Körper aus dem Chlorcalciumrohre mit sich fort, während schwerflüchtige Theile von ihnen, welche sich, immer nur in geringer Menge, in Form kleiner dicker Tröpfchen oder eines leichten Anfluges in der Ansatzröhre oder in der Kugel des Chlorcalciumrohres niederschlugen (durch gelindes Erwärmen des Chlorcalciumrohres wurde während des Glühens der Proben verhindert, dass sich in seiner Kugel Wasser niederschlug), durch starkes Erhitzen der betreffenden Theile der Ansatzröhre oder der Kugel und durch kurzes Durchleiten von Luft in entgegengesetzter Richtung als während des Glühens der Proben entfernt wurden. Das Lehmartige der Bodenprobe aus der Wüste bei Khale Abdullah verlor beim schwachen Glühen im Kohlensäurestrome 0·15% seines Gewichtes mehr, als der Menge des weggegangenen Wassers entspricht. Bei dem Lehmartigen der Bodenprobe aus der Steppe zwischen Edschijeh und

Kafrun machte dieser, auf der Bildung flüchtiger organischer Körper beruhende Gewichtsverlust 0·14%, bei dem Lehmartigen der Bodenprobe von dem ehemaligen Ackerfelde bei Wersenäh 1·34, bei dem Sandartigen derselben Bodenprobe 0·70%, bei dem Lehmartigen der Bodenprobe aus der Wüste beim Kuh-Siah 1·48% aus.

Während in diesen Fällen, so wie erwartet worden, der beim schwachen Glühen im Kohlensäurestrome eingetretene Gewichtsverlust der Bodenproben wegen der Bildung flüchtiger organischer Körper grösser war als die Menge des dabei weggegangenen Wassers,[1] zeigte sich das Umgekehrte bei den sandartigen Theilen der drei Bodenproben aus der Wüste und Steppe. Bei dem Erhitzen derselben waren, nach dem Geruche zu urtheilen, in zwei Fällen fast keine, in einem Falle (bei der Bodenprobe aus der Steppe) geringe Mengen von flüchtigen organischen Körpern entwichen. Es war also in diesen Fällen für die Gewichtsabnahme der Proben fast keiner oder nur ein geringer Mehrbetrag als die Menge des weggegangenen Wassers zu erwarten. Wenn sich nun ein Minderbetrag, und zwar beim Sandartigen der Bodenprobe aus der Salzwüste bei Khale Abdullah von 0·11, beim Sandartigen der Bodenprobe aus der Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun von 0·04, beim Sandartigen der Bodenprobe aus der Salzwüste beim Kuh-Siah von 0·12% herausgestellt hat, so ist dies wohl dadurch zu erklären, dass in diesen Fällen während des Glühens oder vielleicht erst während des Wiedererkaltens von Seiten der gepulverten Sandproben von der darüber geleiteten Kohlensäure (unter Zersetzung von leicht zerfallenden Silicaten, unter Bildung von Carbonat und Abscheidung von Kieselsäure) mehr aufgenommen worden ist, als dabei an organischen flüchtigen Körpern entstanden ist. Eine solche Zerlegung von Silicaten durch trockene Kohlensäure kann auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, wie z. B. manche Sorten von

[1] Dasselbe war bei allen untersuchten Grundproben des Mittelländischen Meeres der Fall gewesen, mit Ausnahme der kleinen abgerundeten Bimssteinstücke, welche auf Station 299 der »Pola«-Expeditionen im südwestlichen Theil des Ägäischen Meeres aus 880 *m* Tiefe von dem Schleppnetz zugleich mit lehmartigem Schlamme und Krustensteinen heraufgebracht worden sind.

Glasröhren, wenn sie jahrelang mit comprimirter, flüssiger Kohlensäure gefüllt sind, trübe, an der Innenwand corrodirt werden.

Was die in den Tabellen I und II niedergelegten Analysen betrifft, so sei vor Allem auf den Gypsreichthum der Bodenprobe aus der Salzwüste bei Khale Abdullah hingewiesen. Der grosse Gypsgehalt dieser Salzwüste könnte damit zusammenhängen, dass sie vom Gaukhane-See weiter entfernt ist und auch höher liegt als die anderen in der Umgebung dieses Salzsees untersuchten Orte. Bei der Eindunstung eines hier ehemals bestandenen Meeres oder Meerestheiles musste der Gyps früher zur Abscheidung kommen als die anderen, leichter löslichen Salze. Im Übrigen weist jede einzelne von den untersuchten Bodenproben und jeder von den jeweiligen beiden Bodenbestandtheilen (Feines und Grobes) mehr oder weniger hervorstechende Eigenarten in Bezug auf die chemische Zusammensetzung auf. Die Schwankungen in der Zusammensetzung dieser in Wasser unlöslichen Bodenbestandtheile bewegen sich zumeist innerhalb derselben Grenzen wie die Schwankungen in der Zusammensetzung der lehmartigen, von den Muschelschalen und sonstigen geformten Harttheilchen kleiner Organismen durch Schlämmen getrennten Theile der Grundproben aus dem Mittelländischen Meere.

Grösser als die Maximalbeträge in diesen Meeresgrundproben war in zwei Fällen, im Sandartigen der Bodenprobe von dem ehemaligen Ackerfelde bei Wersenäh und der Bodenprobe aus der Wüste beim Basaltberge Kuh-Siah, der Gehalt an quarzartiger Kieselsäure. Einmal, im Sandartigen der Bodenprobe aus der Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun, war der Gehalt an der, nach der Behandlung der Bodenproben mit Salzsäure in Sodalösung löslichen, in Form leicht zerlegbarer Silicate vorhandenen Kieselsäure kleiner als die Minimalbeträge der Meeresgrundproben. Kleiner als diese Minimalbeträge war ferner in zwei Fällen, im Sandartigen der Bodenprobe aus der Steppe und der aus der Wüste beim Kuh-Siah, der Gehalt an dem aus den lufttrockenen Proben bei 100° und in denselben zwei Fällen auch der Gehalt an dem erst beim Glühen weggehenden Wasser.

Das Lehmartige der Bodenprobe aus der Salzwüste bei Khale Abdullah enthielt wegen des grossen Gehaltes an Gyps ausnehmend viel gebundenes Wasser. Das Sandartige der Bodenprobe aus der Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun schloss von allen Bodenproben bei weitem am meisten kohlensauren Kalk in sich, und zwar etwas mehr als die daran reichsten lehmartigen Schlammproben und Krustensteine des östlichen Mittelmeeres; dasselbe Sandartige jenes Steppenbodens besass am wenigsten kieselsauren Kalk, und zwar etwas weniger als das an Grundproben des östlichen Mittelmeeres beobachtete Minimum.

Das Sandartige der Bodenprobe von dem ehemaligen Weizenacker bei Wersenäh enthielt weniger kohlensaure Magnesia, das Sandartige der Bodenprobe aus der Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun weniger kieselsaure Magnesia als die in Grundproben des östlichen Mittelmeeres gefundenen Minima betragen.

Der Gehalt an kieselsaurer Thonerde (Thon) war am grössten im Lehmartigen der Bodenprobe aus der Wüste beim Kuh-Siah, und zwar nur halb so gross als der des Tiefseeschlammes vor der Küste von Palästina, welcher sich unter allen untersuchten Grundproben des östlichen Mittelmeeres am reichsten daran erwiesen hatte. Kleiner als das im östlichen Mittelmeer gefundene Minimum von kieselsaurer Thonerde war der Gehalt daran im Sandartigen der Bodenprobe aus der Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun.

Bei den Meeresgrundproben war von der Thonerde in der Regel annähernd die eine Hälfte in kochender Salzsäure (1 : 1 verdünnt) löslich gewesen. Manchmal, und zwar bei den den lehmartigen Schlamm stellenweise bedeckenden Krustensteinen häufiger als bei dem lehmartigen Schlamm selbst, war der in Salzsäure lösliche Theil der Thonerde etwas grösser; die grösste Differenz war: 1 Theil in Salzsäure löslich und 0·6 Theile in Salzsäure unlöslich. Öfters, und zwar besonders bei den lehmartigen Grundproben war der in Salzsäure unlösliche Theil der Thonerde etwas grösser; die grösste Differenz war: 1 Theil in Salzsäure löslich und 1·8 Theile in Salzsäure unlöslich.

Bei den Bodenproben aus dem persischen Steppen- und Wüstengebiet waren in zwei Fällen, bei dem Lehmartigen der Bodenproben aus der Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun und aus der Wüste beim Basaltberg Kuh-Siah, die in Salzsäure löslichen und die in Salzsäure unlöslichen Thonerdemengen annähernd gleich gross. Etwas grösser waren die Unterschiede dieser Mengen in dem Lehmartigen der beiden anderen Bodenproben. In dem der Bodenprobe aus der Wüste bei Khale Abdullah war etwas mehr Thonerde in einer in Salzsäure löslichen Form als in einer darin unlöslichen; bei dem Lehmartigen der Bodenprobe von dem ehemaligen Acker bei Wersenäh verhielt es sich umgekehrt. Noch bedeutender war die Differenz zwischen dem in Salzsäure löslichen und dem darin unlöslichen Theil der Thonerde in dem Sandartigen aller vier Bodenproben. Bei diesem Sandartigen war immer, jedoch in sehr verschiedenem Grade die Menge der in Salzsäure löslichen Kieselsäure kleiner als die Menge der in Salzsäure unlöslichen. Die kleinsten Differenzen, nämlich 1 : 1·6, respective 1·5 im Sandartigen der Bodenproben aus der Wüste bei Khale Abdullah und vom ehemaligen Ackerfelde bei Wersenäh, waren etwas kleiner als die an Grundproben des östlichen Mittelmeeres beobachtete Maximaldifferenz 1 : 1·8. Das Mengenverhältniss der beiden Thonerdearten im Sande der Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun ist 1 : 2, im Sande der Wüste beim Basaltberg Kuh-Siah 1 : 3·5.

Die Eisengehalte lagen bei den Grundproben aus dem östlichen Mittelmeer zwischen den Eisenoxyd-Procentzahlen 0·4 und 6·5, wobei hervorzuheben ist, dass die geringsten Eisenmengen einem Stücke der Krustensteine, die grössten Eisenmengen einigen Proben von lehmartigem Schlamm eigen waren, und dass mittlere Werthe bei diesen beiden Arten von Meeresgrundproben vorkamen. Bei den persischen Erdproben lagen die Eisengehalte zwischen den Eisenoxyd-Procentzahlen 0·9 und 4. Die lehmartigen Theile dieser Bodenproben waren immer eisenreicher als die sandartigen Theile. Der Eisengehalt der lehmartigen Theile schwankte wenig; in drei Fällen war er fast gleich, nämlich circa 3% Eisenoxyd, in einem Falle (beim Lehmartigen der Bodenprobe vom ehemaligen Weizenacker bei

Tabelle

Gewichtsprocente der mit Wasser gewaschenen, als Abschlämmung oder

	Pflanzenlose Salzwüste bei Khale Abdullah		Sehr sterile Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun	
	Feinster (lehmartiger) Theil der Bodenprobe	Grober, ganz kleine Steinchen enthaltender Theil der Bodenprobe	Feinster (lehmartiger) Theil der Bodenprobe	Grober, kleine spröde Steinchen enthaltender Theil der Bodenprobe
CO_2	2·99	5·66	14·67	34·70
H_2O, bei 100° entweichend	2·79	4·47	1·54	0·12
H_2O, beim Glühen entweichend.....	10·07	4·31	3·45	0·40
In Salzsäure u. Sodalösung Unlösliches .	19·78	38·11	34·54	18·28
SiO_2, nach Behandlung mit HCl in Sodalösung lösl...	18·80	7·16	10·84	0·60
SiO_2, nach Behandlung mit HCl in Sodalösung unlösl.	12·83	29·70	24·94	16·62
CaO in HCl löslich . .	11·87	15·52	18·71	43·49
CaO in HCl unlöslich .	0·10	0·52	0·31	0·03
MgO in HCl löslich	6·28	1·91	1·34	0·46
MgO in HCl unlöslich ...	0·28	0·20	0·44	0·026
Al_2O_3 in HCl löslich	5·06	3·21	5·54	0·52
Al_2O_3 in HCl unlöslich ...	3·94	5·10	5·95	0·99
Fe_2O_3 in HCl löslich	2·09	1·04	1·82	0·79
Fe_2O_3 in HCl unlöslich ...	1·09	0·51	1·14	0·077
MnO in HCl löslich	0·078	0·03	0·076	0·008
MnO in HCl unlöslich ...	0·019	0·02	0·016	0·000
K_2O	1·00	0·83	1·39	0·18
Na_2O	0·52	0·87	0·69	0·23
SO_3	11·40	3·01	0·00	0·00

I.

als Schlämmrückstand erhaltenen, lufttrockenen Bodenbestandtheile.

Relativ guter Boden (ehemaliger Weizenacker) bei Wersenäh		Wüste mit spärlicher Halophytenvegetation am Fuss des Basaltberges Kuh-Siah	
Feinster (lehmartiger) Theil der Bodenprobe	Gröbster (sandartiger) Theil der Bodenprobe	Feinster (lehmartiger) Theil der Bodenprobe	Grober, kleine Steinchen enthaltender Theil der Bodenprobe
15·22	13·76	14·45	13·41
2·07	1·06	1·61	0·22
3·88	2·01	4·33	0·75
35·62	49·34	36·41	60·82
9·03	5·38	9·54	2·09
26·14	39·93	26·24	51·74
19·03	17·34	18·25	16·72
0·14	0·51	0·18	0·39
1·13	0·24	0·88	0·67
0·46	0·27	0·44	0·18
5·22	3·86	6·81	1·49
6·06	5·90	6·41	5·15
2·39	1·36	1·82	1·31
1·60	0·57	1·23	0·63
0·032	0·021	0·077	0·024
0·030	0·000	0·033	0·11
1·60	0·89	2·29	0·99
0·60	0·80	1·19	1·21
0·00	0·00	0·00	0·00

Tabelle

Atomistische Zusammensetzung

Es kommen auf 100.000 Atome Silicium:	Pflanzenlose Salzwüste bei Khale Abdullah		Sehr sterile Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun	
	Feinster (lehmartiger) Theil der Bodenprobe	Grober, ganz kleine Steinchen enthaltender Theil der Bodenprobe	Feinster (lehmartiger) Theil der Bodenprobe	Grober, kleine spröde Steinchen enthaltender Theil der Bodenprobe
Moleküle Kohlensäure....	12.900	20.962	55.957	275.221
Molek. Wasser, bei 100° weggehend.....	29.418	40.442	14.392	2.351
Molek. Wasser, beim Glühen weggehend .	106.233	39.004	32.162	7.671
Si, nach Behandlung mit HCl in Sodalösung lösl...	59.438	19.427	30.294	3.472
Si, nach Behandlung mit HCl in Sodalösung unlösl.	40.562	80.573	69.706	96.528
Ca-Atome, in HCl löslich .	40.266	45.151	56.089	270.925
Ca-Atome, in HCl unlösl. .	323	1.512	928	184
Mg-Atome, in HCl löslich .	29.838	7.761	5.637	4.025
Mg-Atome, in HCl unlösl. .	1.313	825	1.867	227
Al-Atome, in HCl löslich .	18.810	10.244	18.186	3.566
Al-Atome, in HCl unlösl. .	14.640	16.248	19.532	6.726
Fe-Atome, in HCl löslich .	4.958	2.108	3.820	3.438
Fe-Atome, in HCl unlösl. .	2.596	1.044	2.398	334
Mn-Atome, in HCl löslich .	208	67	180	40
Mn-Atome, in HCl unlösl. .	50	43	39	0
Atome Kalium.	4.036	2.868	4.936	1.366
Atome Natrium	3.162	4.584	3.708	2.626
Moleküle Schwefelsäure	27.055	6.131	0	0

II.

der Bodenbestandtheile.

Relativ guter Boden (ehemaliger Weizenacker) bei Wersenäh		Wüste mit spärlicher Halophytenvegetation am Fuss des Basaltberges Kuh-Siah	
Feinster (lehmartiger) Theil der Bodenprobe	Gröbster (sandartiger) Theil der Bodenprobe	Feinster (lehmartiger) Theil der Bodenprobe	Grober, kleine Steinchen enthaltender Theil der Bodenprobe
59.088	41.456	55.123	34.008
19.656	7.771	15.022	1.335
36.758	14.802	40.373	4.674
25.682	11.873	26.670	3.882
74.318	88.127	73.330	96.118
58.033	41.046	54.715	33.313
434	1 201	543	785
4·814	790	3.684	1.864
1.954	903	1.860	499
17.436	10·006	22.362	3.262
20.256	15.314	21.052	11.236
5.110	2.260	3.822	1.832
3.414	940	2.580	878
78	40	181	38
71	0	78	178
5.784	2.490	8.146	2.340
1.946	3.404	6 424	4.334
0	0	0	0

Wersenäh) betrug er 4% Eisenoxyd. Sehr verschieden war bei den einzelnen Theilen der Bodenproben das Verhältniss zwischen der Menge desjenigen Eisens, welches in einer in Salzsäure löslichen Form zugegen war, und der Menge jenes Eisens, welches in einer in Salzsäure unlöslichen Form vorlag.

Die Mangangehalte der Erdproben aus dem persischen Steppen- und Wüstengebiet waren gleich den in den Grundproben des östlichen Mittelmeeres beobachteten Minimalbeträgen.

Zwischen den lehmartigen und sandartigen Theilen der persischen Bodenproben besteht ein bemerkenswerther Unterschied darin, dass in den lehmartigen Theilen der Gehalt an dem als Silicat (Doppelsilicat mit Aluminium) vorhandenen Kalium ungefähr doppelt so gross ist als der Gehalt an dem ebenfalls in einer in Wasser unlöslichen Form vorhandenen Natrium, während der Gehalt an diesem Kalium in den sandartigen Theilen der Bodenproben an sich geringer ist, den Natriumgehalt kaum übertrifft oder ihn nicht einmal erreicht.

Diese Gegensätze in dem Verhältniss der als in Wasser unlösliche Doppelsilicate vorhandenen Kalium- und Natriummengen in den lehm- und sandartigen Theilen der Bodenproben, sowie überhaupt die Unterschiede in der Zusammensetzung erhellen besonders deutlich aus der atomistischen, auf 100.000 Theile Silicium bezogenen, also von allen anderen Bestandtheilen der Bodenproben unabhängigen Zusammenstellung der Tabelle II. —

Was die in Wasser löslichen Bestandtheile der Bodenproben betrifft, so machte sich, wie zu erwarten, schon am Geschmack ein Unterschied insoferne bemerkbar, als im Gegensatz zu den anderen Erden die Erde von dem ehemaligen Ackerfelde bei Wersenäh nicht salzig schmeckte. Von der Bodenprobe aus der Wüste bei Khale Abdullah waren die meisten Knöllchen mit Salz überkrustet. In der Wüste bei dem Berge Kuh-Siah, in der Nähe des Salzsees von Gaukhane hatte Herr Dr. Stapf Salzefluorescenzen beobachtet.

Der wässerige Auszug der Bodenprobe von dem ehemaligen Ackerfelde bei Wersenäh hatte einen erdigen und dabei etwas harzartigen Geruch. Der Gehalt dieses wässerigen

Auszuges an gelösten organischen Substanzen war so gross, dass auf seiner Oberfläche Schimmelpilze ihr Fortkommen fanden. Der wässerige Auszug der Bodenprobe aus der Wüste bei Khale Abdullah besass einen schwach stechenden, harzartigen Geruch. Ein ähnlicher Geruch war dem wässerigen Auszug der Bodenprobe aus der Steppe eigen.

17·1% in Wasser leicht lösliches Salz (als Abdampfungsrückstand des wässerigen Auszuges bei 175° getrocknet und gewogen) waren in der Bodenprobe aus der pflanzenlosen Wüste bei Khale Abdullah enthalten, 12·7% solchen Salzes in der Bodenprobe aus der Wüste mit spärlicher Halophyten-(Salsola-) Vegetation beim Kuh-Siah, in der Nähe des Gaukhane-Sees, 11·7% solchen Salzes in der bitteren Erde aus der Nähe des bitteren Baches bei Schiras, 2·6% solchen Salzes in der Bodenprobe aus der sehr sterilen Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun und nur 0·25% solchen Salzes in der Bodenprobe aus dem ehemaligen Weizenacker bei Wersenäh.

Bevor ich die Zusammensetzung der einzelnen aus den Bodenproben durch Wasser extrahirten Salze bespreche, will ich noch einige sich auf 100 Theile der lufttrockenen Bodenproben beziehenden Werthe anführen.

Es waren in der mit Wasser nicht extrahirten, lufttrockenen Bodenprobe aus der Wüste bei Khale Abdullah: 6·7% bei 100° weggehendes und 9·9% erst bei 175° entweichendes Wasser, ferner 0·0006% in Salzform fertig vorhandenes und 0·003% aus dem stickstoffhältigen Theile der organischen Substanzen bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium entstehendes Ammoniak. In derselben Reihenfolge angeführt waren die bezüglichen Procentzahlen bei der Bodenprobe aus der Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun: 1·3, 1·6, 0·002 und 0·007. Bei der Bodenprobe vom ehemaligen Ackerfelde bei Wersenäh: 2·2, 2·9, 0·006 und 0·05. Bei der Bodenprobe aus der Wüste beim Kuh-Siah: 2·5, 3·4, 0·0046 und 0·015.

Die wässerigen Lösungen aller Bodenproben reagirten (gegen Phenolphtaleïn) schwach alkalisch. Der Gehalt dieser Lösungen an kohlensauren Salzen war sehr gering. Was die vier aus dem Steppen- und Wüstengebiet im Osten von Isfahan

gesammelten Bodenproben betrifft, so enthielt der wässerige Auszug der Bodenprobe des ehemaligen Weizenackers bei Wersenäh am meisten, der wässerige Auszug der Bodenprobe aus der Steppe etwas weniger, der wässerige Auszug der Bodenprobe aus der Wüste bei Khale Abdullah noch weniger und der wässerige Auszug der Bodenprobe aus der Wüste beim Kuh-Siah am wenigsten (nur Spuren) Kohlensäure. Brom und Jod wurden nicht gefunden. Der Gehalt an salpetersauren Salzen war gering. Der grösste Gehalt daran war der Bodenprobe aus der Steppe eigen, ein kleinerer der Bodenprobe aus der Wüste beim Kuh-Siah, ein noch kleinerer der Bodenprobe aus der Wüste bei Khale Abdullah, der kleinste der Bodenprobe vom ehemaligen Weizenacker. Im Anschluss hieran sei bemerkt, dass die Wasserprobe aus dem Salzsee von Schiras frei von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen war.

Was die quantitativen Analysen der wässerigen Auszüge betrifft, so ergaben dieselben auf 100 Theile des bei 175° getrockneten Abdampfungsrückstandes bezogen:[1]

Bei der Bodenprobe aus der pflanzenlosen Salzwüste bei Khale Abdullah: 41·82 Theile Cl, 20·71 SO_4, 30·96 Na, 0·45 Mg, 4·66 Ca, 0·18 K, 0·0037 NH_4, 2·06 Theile Glühverlust (ungefähr gleich dem Betrag der organischen Substanzen), 113·98 Theile durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen erhaltenen Sulfatrückstand und 0·35 Theile Kieselsäure (SiO_2);

bei der Bodenprobe aus der sehr sterilen Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun: 45·52 Cl, 14·60 SO_4, 27·64 Na, 1·11 Mg, 6·66 Ca, 0·69 K, 0·08 NH_4, 4·00 Glühverlust, 114·99 Sulfatrückstand und 0·91 Kieselsäure;

bei der Bodenprobe des ehemaligen Weizenackers bei Wersenäh: 9·05 Cl, 10·85 SO_4, 15·93 Na, 4·29 Mg, 9·35 Ca, 1·57 K, 2·54 NH_4, 30·51 Glühverlust, 105·85 Sulfatrückstand und 4·0 Kieselsäure;

---

[1] Dittmar's Analysen der »Challenger«-Proben ergaben als Mittelwerthe für das Oceanwasser in 100 Theilen des Gesammtsalzes: 55·29 Theile Cl, 7·69 SO_4, 30·59 Na, 3·72 Mg, 1·20 Ca, 1·11 K, 0·19 Br und 0·21 CO_3. Kieselsäure ist im Meerwasser nur spurenweise vorhanden. 100 Theile Meersalz liefern 119·49 Theile Sulfatrückstand.

bei der Bodenprobe aus der Wüste mit spärlicher Halophytenvegetation: 58·84 Cl, 0·98 SO_4, 30·78 Na, 1·39 Mg, 4·93 Ca, 0·22 K, 0·038 NH_4, 5·11 Glühverlust, 119·11 Sulfatrückstand, 0·60 Kieselsäure und 0·001 Theile Thonerde. Die wässerigen Auszüge der anderen Bodenproben enthielten noch geringere Mengen von Thonerde in Lösung;

endlich bei der bitteren Erde aus der Nähe von Schiras: 3·45 Cl, 70·63 SO_4, 1·65 Na, 9·44 Mg, 14·54 Ca, 0·25 K und 102·24 Sulfatrückstand.

Das am nordöstlichen Ufer des Gaukhane-Sees, in der Nähe des Basaltberges Kuh-Siah von Herrn Dr. Stapf aufgelesene rein weisse Salz ergab bei der Analyse folgende Werthe: 0·35% bei 100° und 0·73% erst bei 175° weggehendes Wasser, 58·47% Cl, 1·48 SO_4, 37·82 Na, 0·07 Mg, 0·61 Ca, 0·04 K, 0·00053 NH_4, beim Erhitzen mit übermangansaurem Kalium noch 0·0004 NH_3, und 119·11% Sulfatrückstand.

Das Wasser aus dem Schiraser Salzsee hatte bei der Aufbewahrung wegen Reduction eines ganz kleinen Theiles der gelösten Sulfate durch leichtoxydable Bestandtheile des zum Verschliessen der Flasche benützten Korkstopfens einen schwachen Schwefelwasserstoffgeruch angenommen. Die Menge des so entstandenen Schwefelwasserstoffes war jedoch äusserst gering: auf 1000 *g* Wasser 0·007 *g* H_2S.

Das specifische Gewicht des Wassers aus dem Schiraser See betrug bei 17·5°/17·5° 1·058. Der Salzgehalt war doppelt so gross als der von Meerwasser. 1000 *g* Wasser aus dem See von Schiras gaben 77·87 *g* bei 175° getrockneten Abdampfungsrückstand. Durch Summiren der gleich anzuführenden Einzelbestimmungen ergeben sich 77·74 *g* Gesammtsalz. Im Meerwasser und im Wasser des Schiraser Sees sind die Verhältnisse zwischen Salzgehalt und specifischem Gewicht nicht sehr stark von einander verschieden, ein Zeichen, dass beiden Wässern als Hauptbestandtheil ihrer Salze das Chlornatrium gemein ist. Bei der Division der auf 1000 Gewichtstheile Wasser bezogenen Salzgehalte von Meerwasserproben durch ihre um Eins verminderten specifischen Gewichte erhält man als ständigen Coëfficienten die Zahl 1310. Bei der Division des obigen

Abdampfungsrückstandes des Wassers aus dem Schiraser See durch das um 1 verminderte specifische Gewicht dieses Wassers erhält man die Zahl 1343, bei der Division des durch Summiren der Einzelbestimmungen berechneten, von den im Abdampfungsrückstand noch enthaltenen geringen Mengen von Wasser und organischen Substanzen unabhängigen Gesammtsalzes kommt man zur Zahl 1340.

In 1000 *g* des Wassers aus dem See bei Schiras wurden 45·22 *g* Cl, 2·71 *g* SO_4, 0·18 *g* CO_3, 0·0068 *g* Br, 27·61 *g* Na, 1·43 *g* Mg, 0·36 *g* Ca, 0·22 *g* K, 0·005 *g* NH_4, 0·00047 *g* bei Oxydation mit übermangansaurem Kalium entstehendes NH_3 gefunden und 94·00 *g* Sulfatrückstand daraus erhalten.

Wenn man in üblicher, nicht berechtigter Weise Säuren und Basen gruppirt, so findet man, dass 1000 *g* Wasser aus dem Schiraser See enthalten: 69·51 *g* NaCl, 4·15 *g* $MgCl_2$, 1·90 *g* $MgSO_4$, 0·0078 *g* $MgBr_2$, 1·23 *g* $CaSO_4$, 0·49 *g* K_2SO_4 und 0·0148 *g* NH_4Cl.

Zum Vergleiche der in verschiedenen Meerwasserproben oder in sonstigen natürlichen Salzlösungen und in Salzböden enthaltenen Salzgemische auf ihre chemische Zusammensetzung eignen sich am besten die auf 100 Theile Chlor sich beziehenden Mengenangaben der einzelnen Bestandtheile oder Umwandlungsproducte dieser Salzgemische, da diese Mengenangaben von dem Grade der Verdünnung der Wasserproben oder dem Grade des Salzreichthums der Bodenproben unabhängig sind, und da dabei die direct bestimmten Salzbestandtheile ohne Benützung irgend einer willkürlichen Hypothese betreffs der Gruppirung dieser Salzbestandtheile zum Ausdruck gebracht werden. Eine solche Zusammenstellung findet sich in Tabelle III. Die atomistische Zusammenstellung der Tabelle IV gestattet eine Beurtheilung des wechselseitigen Bindungsvermögens der bestimmten sauren und basischen Salzbestandtheile. —

Während die Zusammensetzung des im Meerwasser gelösten Salzes im ganzen Ocean und in allen mit dem Ocean zusammenhängenden Meeren von Ausnahmsfällen abgesehen identisch ist, zeigt das auf und in dem Festland vorhandene Salz eine ungemein wechselnde Zusammensetzung.

Tabelle III.

Salzbestandtheile der Bodenproben etc., bezogen auf Chlor = 100.

	SO_4	Na	Mg	Ca	K	NH_4	Sulfat-rückstand
A. In Wasser leicht lösliches Salz der Bodenprobe aus der pflanzenlosen Salzwüste bei Khale Abdullah	49·52	74·03	1·09	11·15	0·42	0·009	272·5
B. In Wasser leicht lösliches Salz der Bodenprobe aus der sehr sterilen Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun	32·09	60·73	2·44	14·64	1·51	0·18	252·6
C. In Wasser leicht lösliches Salz der Bodenprobe von dem ehemaligen Weizenacker bei Wersenäh	119·9	176·2	47·3	103·3	17·3	28·1	1169·6
D. In Wasser leicht lösliches Salz aus der Wüste mit spärlicher Halophytenvegetation am Fuss des Basaltberges Kuh-Siah	1·66	52·31	2·36	8·39	0·37	0·065	202·4
E. Rein weisses, in Wasser leicht lösliches Salz vom nordöstlichen Ufer des Gaukhane-Sees	2·53	64·68	0·12	1·04	0·07	0·001	203·7
F. In Wasser leicht lösliches Salz aus der bitteren Erde in der Nähe des bitteren Baches in der Ebene von Schiras	2053·85	48·24	273·27	423·49	0·75	nicht bestimmt	2976·8
G. Im See von Schiras (im Oberflächenwasser am NW-Ende) gelöstes Salz	5·98	61·05	3·17	0·80	0·48	0·01	207·9
Zum Vergleich: *H.* Im Meerwasser gelöstes Salz (nach Dittmar)	13·91	55·37	6·74	2·17	2·00	0·00008 bis 0·0025 (am meisten im Wasser des Meeresgrundes)	216·1

Tabelle IV.

Atomistische Zusammensetzung der in Tabelle III unter *A*—*H* bezeichneten Salze.

	Es kommen auf 100.000 Atome Chlor	Atomgruppen SO_4	Atomgruppen CO_3 (als Monocarbonat gerechnet)	Atomgruppen SiO_3	Atome Br	Atome Na	Atome Mg	Atome Ca	Atome K	Atomgruppen NH_4	Summe der Atome und Atomgruppen (incl. Cl)	Basische Valenzen	Saure Valenzen	Zu viel basische Valenzen (an organische Säuren gebunden)
A.	18.280	—	496	—	113.850	1.611	9.882	381	18	244.518	137.235	137.552	−317	
B.	11.850	—	1.181	—	93.390	3.605	12.970	1.368	353	224.717	128.261	126.062	2.199	
C.	44.260	—	26.210	—	27.100	69.880	91.550	15.680	55.190	429.870	420.830	240.940	179.890	
D.	613	—	602	—	80.440	3.487	7.436	335	128	193.041	102.749	102.430	319	
E.	934	—	—	—	99.470	177	922	63	2	201.568	101.733	101.868	−135	
F.	758.160	—	—	—	74.185	403.740	375.320	680	—	1,712.085	1,632.985	1,616.320	16.665	
G.	2.207	225	—	7	93.884	4683	709	435	20	202.170	105.123	104.871	252	
H.	5.140	220	—	150	85.140	9.950	1.920	1.810	—	204.330	110.690	110.870	−180	

Ein Theil der Salzmengen von Erdböden, Quellen, Süsswasserläufen und Binnenseen hat seinen Ursprung in der Auslaugung, Fortführung und eventuellen Wiederablagerung von Theilen der aus früheren geologischen Zeiten stammenden Salzlager, Salzstöcke und sonstigen Salzabscheidungen. Insoweit die Bildung dieser Salzabscheidungen auf ein Eindunsten von Meerwasser zurückzuführen ist, musste bei der hiebei stattfindenden fractionirten Krystallisation die von Usiglio[1] festgestellte Reihenfolge, in welcher das im Meerwasser enthaltene Salzgemisch beim Verdunsten des Wassers einzelne Salze zur Abscheidung bringt, massgebend sein. Bei jenen in und auf dem Festlande vorhandenen Salzmengen, welche von einem eventuellen, im Schlussbericht über meine chemischen Untersuchungen im östlichen Mittelmeer besprochenen »capillaren Aufsteigen von Meerwasser in Festlandsmassen« herrühren würden, wäre für die Zusammensetzung des abgeschiedenen und des von atmosphärischem Sickerwasser aufgenommenen Salzes die Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Salze, sowie der Grad, in welchem die einzelnen Salze während des capillaren Vordringens ihrer Lösung in Gesteins-, Sand- und Lehmmassen mechanisch und chemisch zurückgehalten werden oder eine chemische Änderung erleiden, von Bedeutung.

Jene ganz geringen Salzmengen, welche durch Zerstäubung und Wegführung von Meerwasser während regenloser Stürme auf dem Luftwege der Festlandsoberfläche zugetragen werden, dürften in ihrer Zusammensetzung von dem gewöhnlichen Meersalz kaum verschieden sein. Die ungemein grosse, die Regel ausmachende, selbst auf kleinen Gebieten des Festlandes, wie eben auch auf dem untersuchten persischen Gebiet

---

[1] Beim Eindunsten von Meerwasser bei Zimmertemperatur bis zu $^1/_{62}$ des ursprünglichen Volums waren zuerst Spuren von Eisenoxyd, dann geringe Mengen von kohlensaurem Kalk, hierauf Gyps, Chlornatrium, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid und Bromid zur Abscheidung gekommen. In der Mutterlauge befand sich noch $^1/_5$ des Gesammtsalzes gelöst, darunter das ganze Chlorkalium, fast das ganze Chlormagnesium, $^3/_4$ des Magnesiumsulfates, mehr als die Hälfte des Broms und $^1/_{10}$ des Chlornatriums des ursprünglichen Meerwassers.

vorkommende Mannigfaltigkeit in der chemischen Zusammensetzung der im Boden in fester Form enthaltenen oder der in den einzelnen Binnenwässern gelösten Salze könnte hingegen als Folge derjenigen Zufuhr von kleinen Salzmengen betrachtet werden, welche durch das capillare, ganz langsame, ständige oder zeitweise Aufsteigen von Meerwasser und auch von Binnenwässern veranlasst wird. Wie ein Schwamm oder ein Blatt Filtrirpapier aufsaugend auf das benachbarte oder weiter entfernte Meer könnten trockene Wüstengebiete, wie sie im Innern von Persien vorkommen, besonders leicht wirken. Dabei verhehle ich mir nicht das Gewagte der Annahme eines viele Meilen langen capillaren Vordringens eines auf dem Meeresgrunde aufgesaugten Wassers, würde aber gerade in der weiten Erstreckung des von chemischen Reactionen, von Lösungserscheinungen und von Abscheidung gelöster fester Körper begleiteten hypothetischen capillaren Vordringens von Meerwasser gegen bestimmte Gebiete der Festlandsoberfläche zu die eventuelle grosse Bedeutung desselben für das langsame Vorsichgehen stofflicher und räumlicher Änderungen in den Festlandsmassen sehen.

Nur unter Berücksichtigung eines viel grösseren Beobachtungsmaterials könnte man es versuchen, darüber Aufklärung zu erhalten, in welchem Grade die an Ort und Stelle durch die Abdampfung ehemaliger, von dem Ocean mehr oder weniger vollständig abgetrennter Meerestheile bewirkte Bildung von Salzseen oder Salzlagern, dann die Auslaugung solcher Salzlager, ferner die Übertragung von Salztheilchen von der Meeresoberfläche durch die Luft unter Vermittlung der starken Winde und des Regens, und endlich das capillare Eindringen von Meerwasser in den Meeresgrund und das weitere capillare Vordringen und Aufsteigen dieses Meerwassers in Festlandsmassen — in den einzelnen horizontal benachbarten Theilen der obersten Festlandsmassen zur Versalzung des Bodens und der Gewässer beigetragen haben und beitragen. Die zuletzt angeführte Art der fortwährenden Zufuhr und Abscheidung neuer Salzmengen in den Festlandsmassen und auf der Oberfläche derselben müsste unter Anderem bestimmend sein für die Stellen der Erzvorkommen, weil schon früher vor-

handen gewesene Salze von Schwermetallen unter dem Einfluss der Wassercirculation, sowohl der des sickernden Süsswassers in Bischof's Sinne, als auch unter dem Einfluss der Circulation des capillar aufsteigenden, später eventuell stark verdünnten Meerwassers, zur Lösung und Wiederabscheidung gebracht werden können, und weil die im Meerwasser spurenweise gelösten Salze von Schwermetallen im Laufe langer Zeit an einzelnen Orten unter der Festlandsoberfläche oder auf derselben zur Abscheidung gelangen können. Als andere Möglichkeit führe ich an, dass in einigen Gegenden der Festlandsboden in einem für die Vegetation vortheilhaften Grade bestimmte, ehemals auf dem Meeresgrunde aufgesaugte oder dort oder erst während des capillaren Aufsteigens unter dem Meeresgrunde und unter der Festlandsoberfläche gebildete Stoffe, z. B. Kalium- und Ammoniumsalze, zugeführt erhält. Besonders bei Ammoniak könnte dies der Fall sein, welches im Schlamm des Meeresgrundes in relativ grosser Menge bei der Oxydation der stickstoffhältigen Theile der auf dem Meeresgrunde abgelagerten thierischen und pflanzlichen Organismen entsteht, für sich oder im Verein mit der Kohlensäure im Schlamm des Meeresgrundes und während des capillaren Vordringens seiner Lösung andere gelöste Körper als Carbonate oder Silicate zur Abscheidung bringt, selbst jedoch immer oder fast immer in Lösung bleibt, und dessen Salze überdies rasch diffundiren. Da alle anderen Salze des Meerwassers während eines langen capillaren Aufsteigens von Meerwasser durch Festlandsmassen leichter zurückgehalten werden, könnten an jenen Stellen der Festlandsoberfläche, an welchen das dahin capillar gelangte Wasser verdunstet, Ammoniumsalze in relativ grosser Menge zur Abscheidung kommen, die dort eventuell zur Bildung von Salpeter Anlass geben.

Ich wage es derzeit nicht zu behaupten, dass auch nur ein kleiner Theil des in dem persischen Wüsten- und Steppengebiet vorgefundenen Ammoniumsalzes wirklich auf diese Art von einem vielleicht sehr weit entfernten Meeresgrunde abstammt. Die Möglichkeit dessen ist jedoch vorhanden. Ferner ist es möglich, dass die hauptsächlich in Form von Gyps vorhandenen grossen Mengen von gebundener Schwefelsäure in

den Bodenproben aus der Steppe und Wüste im Osten von Isfahan in der Art zur Abscheidung gekommen sind, dass zuerst in dem seines Sauerstoffgehaltes sehr bald beraubten, viel organische Substanzen in Lösung haltenden Wasser, welches von dem Meeresgrunde und von dem Grunde von Binnengewässern, hier eventuell wenigstens zeitweise auch von dem Grunde des benachbarten Gaukhane-Sees capillar durch Festlandsmassen zu solchen, des Regens fast ganz entbehrenden Steppen- und Wüstengebieten aufsteigt, eine Reduction der schwerdiffundirenden schwefelsauren Salze zu leichtdiffundirenden Schwefelmetallen und später vielleicht auch eine theilweise Bildung von freiem Schwefelwasserstoff stattgefunden hat, und dass dann, in dem Masse, als durch den die oberste Bodenschicht durchdringenden atmosphärischen Sauerstoff Oxydation erfolgt, Schwefelsäure und schwefelsaure Salze zurückgebildet werden und schwerlöslicher Gyps abgeschieden wird. An anderen Stellen, an welchen die durch Rückoxydation entstandene Schwefelsäure wenig Kalk, dafür aber viel Magnesia (als Magnesit oder Dolomit) vorfindet, kann es zur Bildung von Bittersalz (eventuell neben Gyps) kommen.

Während Ammoniak fast gar nicht und Schwefel nur in Ausnahmsfällen, und zwar in freiem Zustande, als Schwefelmetall oder als Gyps unter der Oberfläche des Festlandes auf dem Wege der hypothetischen capillaren Wasserbewegung vom Grunde des Meeres und der Binnengewässer aus zur Abscheidung kommen, ist das gerade Gegentheil bei Na, Mg, Ca, K und fast allen spurenweise im Meerwasser und in den Wässern der Binnenseen enthaltenen Metallen der Fall. Durch Bildung von Silicaten, Carbonaten, Sulfiden oder Oxyden oder in Ausnahmsfällen in freiem Zustande kann eine fortwährende Abscheidung dieser Elemente unter der Festlandsoberfläche und auch auf derselben vor sich gehen. Es bedeutet dies einen fortwährenden, sich auf die einzelnen Metalle in verschiedenem Masse erstreckenden Entzug von Theilen des im capillar aufsteigenden Wasser gelösten oder des an der Festlandsoberfläche ausgelaugten und daselbst eventuell wegen Verdunstung des Wassers auskrystallisirten Salzes. Es wird also in den in

einem Festlandsboden, in einem Festlandswasserlauf und in einem Binnensee enthaltenen Salzen von den einzelnen Salzbestandtheilen des Meerwassers unter sonst gleichen Umständen umso weniger enthalten sein, je leichter diese Salzbestandtheile durch chemische Reactionen und durch Adsorption von den Festlandsmassen zurückgehalten werden.

Was von dem capillar aufsteigenden Wasser bis zur Festlandsoberfläche oder bis in die Nähe derselben geführt worden ist und daselbst seine Löslichkeit in Wasser bewahrt, kann früher oder später durch Vermittlung der periodischen atmosphärischen Niederschläge, der atmosphärischen Sickerwässer und der Bach- und Flussläufe weiterbefördert werden, dabei in der Regel in das Meer zurückkehren, in Ausnahmsfällen jedoch in Binnenseen, welche keine Flussverbindung mit dem Meere haben, zur Anreicherung kommen. Bei der grossen Verschiedenheit der chemischen und physikalischen Veränderungen, welche je nach chemischer Zusammensetzung, Consistenz und Schichtung der die hypothetische capillare unterirdische Wasserbewegung zulassenden Festlandsmassen für die einzelnen gelösten und in Lösung gehenden Salze zu erwarten sind, müssen auf diese Art in den einzelnen der Verbindung mit dem Meere entbehrenden, über oder unter dem Meeresniveau liegenden Binnenseen verschiedene Salze zur Anreicherung kommen und gekommen sein. Durch Laboratoriumsversuche und durch systematische Untersuchung eines beschränkten Seengebietes auf alle diesbezüglichen Momente könnte vielleicht erreicht werden, dass aus der bekannten chemischen Zusammensetzung von Quell-, Fluss- und anderweitigen Binnenwässern Schlussfolgerungen auf die chemische Zusammensetzung, physikalische Beschaffenheit und Schichtung von nicht oder schwer zugänglichen Theilen der Erdkruste möglich sind.

In jenen, wahrscheinlich sehr seltenen Fällen, in welchen das sich capillar durch Festlandsmassen bewegende Wasser, beziehungsweise das darin gelöste Salz durch chemische, von Fällung oder Lösung begleitete Reactionen nicht oder nicht mehr verändert wird, kann die Vorwärtsbewegung der einzelnen im Wasser gelösten Salze ebenso wie in einem Streifen Filtrir-

papier[1] allein nach ihrer Diffusionsgeschwindigkeit verschieden verlaufen. Da in wässerigen Lösungen, welche wie das Meerwasser und die meisten natürlichen Soolen als Säurerest hauptsächlich Chlor enthalten, gewiss von allen basischen Elementen und Elementgruppen Theile, und zwar die Haupttheile mit Chlor verbunden oder an Chlor zu binden sind, kann man die Diffusionsgeschwindigkeit der Chlormetalle, über welche Versuche vorliegen, als massgebend für den Grad der im capillar sich bewegenden Wasser stattfindenden Vorrückung der einzelnen Salze betrachten. Nach Long[2] diffundiren unter gleichen Umständen: 803 Moleküle KCl, 689 NH_4Cl, 600 NaCl, 429 $CaCl_2$ und 392 $MgCl_2$. In dem angenommenen Fall des rein mechanischen Aufsteigens von Meerwasser und Binnenwässern in Festlandsmassen könnte einerseits eine sehr regelmässige, bei einzelnen Salzseen sich ziemlich gleich bleibende allmälige Wegführung von rasch diffundirenden Salzen, welche entweder in nächster Nähe des Ufers oder in grösserer Entfernung wegen dort stattfindender Verdunstung des bis dahin capillar in Festlandsmassen aufgestiegenen Wassers zum vollständigen oder theilweisen Auskrystallisiren kommen, stattfinden, anderseits könnten, wenn das betreffende Salzseebecken von dem Weltmeer abgetrennt ist, darin mit der Zeit die schwer diffundirenden, im Wasser in relativ reichlichster Menge zurückbleibenden Salze vorwaltend werden.

In einem Binnensee, dessen Salzreichthum gross ist, aber nicht einfach als Folge der theilweisen Eintrocknung eines an derselben Stelle ehemals bestandenen Meerestheiles oder der Auslaugung eines benachbarten Steinsalzlagers betrachtet werden kann, könnte, wenn der Vorgang des capillaren Aufsteigens des eigenen Wassers und des Wassers aus einem benachbarten Meerestheile, der damit verbundenen theils auf chemischen Reactionen, theils auf physikalischen Erscheinungen beruhenden Abscheidung von Salzen und Salzbestandtheilen und des durch locale atmosphärische Niederschläge fortwährend oder zeitweise veranlassten Zurückkehrens ein-

---

[1] E. Fischer und Schmidmer in Ann. Chemie, *272*, 156 (1893).

[2] Ostwald, Allgemeine Chemie, I, 691 (1891).

zelner Salze sehr lange dauert, eine durchgreifende Änderung der Zusammensetzung des gelöst bleibenden Salzes stattfinden.

Vielleicht ist so z. B. die Zusammensetzung des im Wasser des Todten Meeres gelösten Salzes, welches im Vergleich zum Meersalz überaus reich an $MgCl_2$ ist, fast keine Sulfate enthält und einen relativ grossen Gehalt an $CaCl_2$ und Bromsalz aufweist, zu erklären. Nach Gmelin enthält das Wasser im Todten Meer (spec. Gew. 1·212): 11·77% $MgCl_2$, 7·01 NaCl, 3·21 $CaCl_2$, 1·67 KCl, 0·44 $MgBr_2$, 0·05 $CaSO_4$, 0·0075 NH_4Cl, 0·21 $MnCl_2$, 0·09 Al_2Cl_6, in Summa 24·54% Salz. $MgCl_2$ und $CaCl_2$ konnten sich aus zwei Gründen angereichert haben, erstens weil sie in dem das Erdreich und das Gestein in der Umgebung dieses Meeres capillar durchdringenden Wasser langsamer wegdiffundirten als die anderen Chloride, zweitens desshalb, weil sie als zerfliessliche und in Wasser ungemein leicht lösliche Salze von jenen Stellen der umgebenden Bodenfläche, zu welchen sie mit dem capillar aufsteigenden Wasser gelangt sind, eventuell unter Vermittlung der atmosphärischen Niederschläge besonders leicht wieder in das Meer zurückkehren. Das fast gänzliche Fehlen der Sulfate im Wasser des Todten Meeres kann zum Theil daher kommen, dass die Sulfate, während sie selbst oder die ihnen entsprechenden, durch Reduction entstandenen Sulfide diffundiren, zerfallen, indem sie ihren Schwefel als solchen oder als unlösliches Sulfid ablagern, zum Theil daher, dass auf der benachbarten Festlandsoberfläche oder etwas darunter durch die Wirkung des Luftsauerstoffes Rückbildung von Sulfaten und in Folge dessen Abscheidung von Gyps stattfindet. Wenn man die Möglichkeit zulässt, dass das im Todten Meer gelöste Salz trotz seiner abnormen Zusammensetzung aus ehemaligem Meersalz entstanden ist, und wenn man ferner ein capillares Eindringen von Meerwasser in den Meeresgrund und in Festlandsmassen bis zu einzelnen Stellen der Festlandsoberfläche annimmt, so wird man zur Vermuthung geführt, dass in das Gebiet des Todten Meeres vorwiegend Meerwasser aus dem östlichsten Theile des Mittelmeeres durch capillares Eindringen in den unterseeischen Abhang der Küste von Palästina und Syrien gelangt ist und gelangt. In dem lehmartigen Schlamm dieses

unterseeischen Abhanges habe ich während der dritten »Pola«-Expedition besonders grosse Mengen von organischen Substanzen vorgefunden, sehr wahrscheinlich desshalb, weil dort in Folge der Bewegung des gesammten Wassers im Becken des Mittelländischen Meeres grosse Mengen von abgestorbenen kleinen Pflanzen- und Thierkörpern, angesammelt auf dem weiten Wege entlang der Nordküste von Afrika, zur Ablagerung kommen. Weil das dort capillar in den Meeresgrund eindringende Wasser viele organische Substanzen in Lösung mitführt, kann schon im Grundschlamm, wie es vor Akka in 758 *m* Tiefe thatsächlich beobachtet wurde, noch mehr jedoch während des weiteren Vordringens in Festlandsmassen sehr leicht eine Reduction der Sulfate des Meerwassers zu Sulfiden vor sich gehen, so dass von vornherein die oben angeführte Möglichkeit der Abscheidung von Schwefel und unlöslichen Schwefelmetallen und Sulfaten in besonders hohem Grade, dagegen die Wahrscheinlichkeit des Gelangens von Sulfaten bis in das Becken des Todten Meeres in sehr geringem Grade vorhanden ist. Nebenbei sei bemerkt, dass die bei der Sulfatreduction wegen Oxydation des Kohlenstoffes der organischen Substanzen auftretende Kohlensäure in den von dem capillar vordringenden unterirdischen Wasser getroffenen Festlandsmassen Lösungserscheinungen bewirken kann, welchen Lösungserscheinungen in benachbarten Gebieten des Festlandes Gesteinsbildungen folgen könnten. Die oben als möglich hingestellten Verhältnisse mögen es veranlasst haben, dass der Hauptbestandtheil des vom capillar vorgedrungenen Meerwasser mitgebrachten Salzes, das Chlornatrium, nicht in dem 400 *m* unter dem Niveau des Oceans und des Mittelmeeres liegenden Todten Meere selbst zur Ansammlung gekommen ist, sondern in der Umgebung dieses Binnensees. Nach Reiseberichten ist das ganze Wüstengebiet der syrischen Niederung mit Salz imprägnirt. —

Ausser den bereits erwähnten chemischen Reactionen können noch einige in dem Boden der Salzwüsten und überhaupt in salzhaltigen Böden vor sich gehen. Da der Wüstenboden neben Carbonaten grosse Mengen von Kieselsäure enthält, wäre es möglich, dass unter dem Einfluss intensiver

Sonnenwärme Bildung von Silicaten, eventuell von Doppelsilicaten mit der nebenbei vorhandenen kieselsauren Thonerde, stattfindet. Wenn dies überhaupt geschieht, worauf vielleicht der relativ grosse Gehalt der wässerigen Auszüge der Bodenproben an Kieselsäure hinweist, so wird der Betrag der so gebildeten kieselsauren Salze davon abhängen, ob die dabei entstehende Kohlensäure rasch in die Atmosphäre entweichen kann. Ausgeschlossen ist diese Reaction dort, wo halbwegs grosse Mengen von Kohlensäure durch Oxydation organischer Substanzen entstehen, da die Kohlensäure ihrerseits die Silicate zerlegen kann. Am leichtesten könnte die Bildung kleiner Mengen von Silicaten durch Austreibung der Kohlensäure aus Carbonaten in lebenden Pflanzen erfolgen, in deren Blättern gelöste freie Kieselsäure mit gelösten Carbonaten umso leichter kieselsaure, eventuell in Wasser unlösliche, zur Versteifung der Blätter und der übrigen Pflanzentheile beitragende Salze entstehen könnten, als die dabei frei werdende Kohlensäure unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zerlegt, zur Assimilation des Kohlenstoffes unter Entwicklung von Sauerstoff verwendet wird. Der im wässerigen Auszug der Erde von dem ehemaligen Weizenacker bei Wersenäh gefundene grosse Gehalt an Kieselsäure ist vielleicht auf die Verwitterung der fein vertheilten Silicate zurückzuführen, welche in den der Erde in reichlicher Menge beigemengten Pflanzenresten enthalten waren.

In der Wüste wird die Bildung von Silicaten durch Einwirkung von Kieselsäure auf Carbonate durch den Umstand gefördert, dass in der Regel nur äusserst geringe Mengen von Kohlensäure, welche der Silicatbildung entgegenarbeiten könnte, in der Bodenluft vorhanden sind. Zittel hat während der Rohlf'schen Expedition in die Lybische Wüste an drei Stellen 5 Luftproben aus $^1/_2$—$1^1/_2$ *m* unter der Bodenoberfläche mittelst einer eisernen Röhre mit Stahlspitze genommen und in Glasröhren eingeschmolzen. Pettenkofer[1] fand in diesen Proben fast denselben Kohlensäuregehalt wie in atmosphärischer Luft. Einmal war der Kohlensäuregehalt etwas kleiner

[1] Sitzungsberichte der math.-physik. Classe der k. b. Akademie der Wissenschaften zu München, *4*, 339 (1874).

und einmal etwas grösser. In der Grundluft eines Palmgartens (aus 1 *m* Tiefe) war er sechsmal so gross.

Ob in einer Bodenerde Verwitterung von Silicaten oder Bildung von Silicaten stattfindet, kann auch von dem Feuchtigkeitsgehalt der obersten Bodenschicht abhängen. Wenn in einem Wüstenboden, wie es in der Nähe des Basaltberges Kuh-Siah in besonders hohem Masse der Fall ist, hygroskopische Salze, wie $CaCl_2$ und $MgCl_2$ vorhanden sind, so ist der Feuchtigkeitsgehalt des Bodens bei Tage und bei Nacht sehr verschieden. Sehr erleichtert wird die Bildung von unlöslichen Silicaten aus freier Kieselsäure und Carbonaten oder Chloriden, wenn die durch die Kieselsäure ausgetriebene Säure eine freie Base, z. B. Ammoniak oder eine organische Base, die bei fortschreitender Oxydation der im Boden enthaltenen organischen Substanzen entstehen, zur Neutralisation vorfindet. Falls bei der Oxydation der organischen Substanzen nicht mehr Kohlensäure entsteht, als von dem gleichzeitig gebildeten Ammoniak neutralisirt werden kann, so werden durch das kohlensaure Ammonium Theile der vorhandenen löslichen Calcium- und Magnesiumsalze in unlösliche Carbonate umgewandelt.

Das auch in der Wüste nicht ganz fehlende Pflanzenleben braucht einerseits geringe Mengen von anorganischen Salzen, anderseits wird es durch die Gegenwart grösserer Salzmengen im Boden gehemmt, modificirt (Halophytenvegetation) oder unmöglich gemacht. Es bringt dies ebenfalls locale Änderungen der Zusammensetzung des Bodens, sei es Wüsten-, Steppen- oder Ackerboden, mit sich. Von vornherein ist ein sehr verschiedenes Verhalten der einzelnen hier in Betracht kommenden Salze unter dem Einfluss des Pflanzenlebens zu erwarten. Phosphorsaure und schwefelsaure Salze können in doppelter Beziehung fördernd auf das Pflanzenleben wirken. Erstens insoferne Schwefel in organische Verbindungen (Eiweiss) eintritt und Phosphorsäure von eiweissartigen Körpern der Pflanze ätherartig gebunden wird, zweitens dadurch, dass bei eben dieser Wegnahme von Schwefel und von Phosphorsäure aus dem betreffenden Salze die Base frei wird, die entweder selbst oder an deren Stelle eine andere durch Umsetzung aus einem

nicht der Zerlegung verfallenen Salze entstandene Base von der Pflanze, unter Bildung des Salzes einer organischen Säure, aufgenommen wird. Gelöste kieselsaure und kohlensaure Salze können ebenfalls leicht von dem pflanzlichen Organismus unter Bildung organischsaurer Salze aufgenommen werden, da sich die Kieselsäure in fester Form abscheiden, und die Kohlensäure als Gas entweichen oder ihren Kohlenstoff an die Pflanze abgeben kann.

Bei den Chloriden fehlen alle diese Bedingungen des leichten Eintrittes ihrer basischen Bestandtheile in organische, von der Pflanze gebildete Säuren. Daher stammt wohl die geringe Aufnahmsfähigkeit der Chloride und ihre Schädlichkeit für die meisten Pflanzen. Während die anderen Salze von der Pflanze verbraucht, umgeändert werden, bleiben die Chloride im Boden erhalten, wenn nicht eine natürliche oder künstliche Bewässerung die Fortschaffung dieser für das Pflanzenleben schädlichen Salze besorgt. —

Unter den angeführten Gesichtspunkten ist vielleicht die Kenntniss der in verschiedenen Bodenarten und Binnenseen gelösten Salze nicht ohne Interesse.

Unter nochmaligem Hinweis auf die in den Tabellen III und IV enthaltenen Werthe führe ich in üblicher Weise die einzelnen Salzbestandtheile zu Salzen gruppirt an.

A. Das in Wasser lösliche Salz der Bodenprobe aus der pflanzenlosen Salzwüste bei Khale Abdullah enthält: 66·95% NaCl, 1·79 $MgCl_2$, 0·011 NH_4Cl, 15·86 $CaSO_4$, 2·33 K_2SO_4 und 10·89 Na_2SO_4.

B. Das in Wasser lösliche Salz der Bodenprobe aus der sehr sterilen Steppe zwischen Edschijeh und Kafrun enthält: 66·72% NaCl, 4·39 $MgCl_2$, 0·24 NH_4Cl, 1·31 KCl, 1·61 $CaCl_2$, 20·68 $CaSO_4$.

C. Das in Wasser lösliche Salz der Bodenprobe von dem ehemaligen Weizenacker bei Wersenäh enthält: 4·36% NaCl, 7·53 NH_4Cl, 2·99 KCl, 15·37 $CaSO_4$. 11% Na, 4·3% Mg und 4·8% Ca sind an organische Säuren gebunden.

D. Das in Wasser lösliche Salz der Bodenprobe aus der Wüste mit spärlicher, sehr zerstreuter Halophytenvegetation am Fuss des Basaltberges Kuh-Siah enthält: 78·11% NaCl

3·52 $MgCl_2$, 0·113 NH_4Cl, 0·42 KCl, 12·53 $CaCl_2$, 1·39 $CaSO_4$.

E. Das weisse, in Wasser leicht lösliche Salz vom Ufer des Gaukhane-Sees enthält: 95·98% NaCl, 0·27 $MgCl_2$, 0·0015 NH_4Cl, 0·05 KCl, 2·07 $CaSO_4$, 0·04 K_2SO_4.

F. Das in Wasser lösliche Salz aus der bitteren Erde in der Nähe des bitteren Baches in der Ebene von Schiras enthält: 4·19% NaCl, 1·22 $MgCl_2$, 49·16 $CaSO_4$, 0·57 K_2SO_4, 45·67 $MgSO_4$.

G. Das im Wasser des Sees von Schiras gelöste Salz enthält: 89·30% NaCl, 5·33 $MgCl_2$, 0·02 NH_4Cl, 1·58 $CaSO_4$, 0·63 K_2SO_4, 2·44 $MgSO_4$.

H. Das im Meerwasser gelöste Salz enthält: 77·19% NaCl, 11·43 $MgCl_2$, 4·07 $CaSO_4$, 2·47 K_2SO_4, 4·23 $MgSO_4$. 0·6% Na sind an Brom und Kohlensäure gebunden.

Dass im See von Schiras und in dem am Ufer des Gaukhane-Sees auskrystallisirten Salz das Chlornatrium so bedeutend die anderen Salze überwiegt, hängt damit zusammen, dass in früheren geologischen Zeiten durch theilweises Eindunsten von Meerestheilen, welche wegen Hebung des Festlandes allmälig vom Ocean abgetrennt wurden, grosse Mengen von Chlornatrium zur Ablagerung gelangt sind, worauf schon Tietze hingewiesen hatte. In Südpersien hat Winklehner unlängst bedeutende Salzlager entdeckt und in der Österreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, *40*, 579 (1892) beschrieben. Auch der im nordwestlichen Persien gelegene Orumiah-See enthält vorwiegend Chlornatrium. Hitchcock fand seinerzeit im Wasser dieses Sees (spec. Gew. = 1·155) 19·05% NaCl, 0·52 $MgCl_2$, 0·18 $CaSO_4$ und 0·80 $MgSO_4$. —

Herrn Prof. W. Tomaschek erlaube ich mir wegen gütiger Mittheilungen über die Topographie Persiens meinen Dank auszusprechen. Aus demselben Grunde und zumal natürlich wegen der freundlichen Überlassung der so mühsam gesammelten Untersuchungsobjecte danke ich vielmals Herrn Dr. Otto Stapf.

Anhang.

Dr. Adolf Heider's Analyse einer Wasserprobe aus dem Gaukhane-See in Persien.

Im medicinisch-chemischen Universitätslaboratorium des Herrn Hofrathes E. Ludwig hat der nachherige, früh gestorbene Hygieniker Dr. Ad. Heider das von Herrn Dr. O. Stapf aus dem Gaukhane-See geschöpfte Wasser analysirt. Seinem mir von seiner Mutter, Frau Marie Heider, gütigst zur Verfügung gestellten Laboratoriumsbuch entnehme ich folgende Daten: 5·0481 *g* des Wassers gaben 3·1441 und 4·9893 *g* des Wassers 3·0936 *g* AgCl; 25·1127 *g* des Wassers lieferten 0·203 *g* $BaSO_4$; 299·207 *g* des Wassers hinterliessen 0·0045 *g* SiO_2; 57·004 *g* des Wassers ergaben 0·1714 *g* CaO und 50·143 *g* des Wassers 0·4971 *g* $Mg_2P_2O_7$; 5·026 *g* Wasser (der Rest) lieferten 1·2339 *g* NaCl (mit Platinchlorid wurde kein K-Niederschlag erhalten).

Nach diesen Daten sind in 1000 *g* des Wassers im Gaukhane-See: 154·46 *g* Cl, 3·33 SO_4, 0·02 SiO_3, 96·75 Na, 2·14 Mg, 2·15 Ca, in Summa 258·85 *g* Salz.

Anders ausgedrückt sind in 1000 *g* dieses Wassers: 242·24 *g* NaCl, 8·46 *g* $MgCl_2$, 2·11 *g* $CaCl_2$, 4·72 *g* $CaSO_4$. Es ist also im Wesentlichen eine nahezu gesättigte Lösung von Chlornatrium. Eine gesättigte NaCl-Lösung enthält 26% NaCl.

Im Wasser des Gaukhane-Sees kommen auf 100.000 Atome Chlor: 796 Atomgruppen SO_4, 6 Atomgruppen SiO_3, 96.330 Atome Na, 2.047 Atome Mg, 1.234 Atome Ca, in Summa (einschliesslich der Chloratome) 200.413 Atome und Atomgruppen.

XVIII. SITZUNG VOM 11. JULI 1895.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 8. Juli l. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn emerit. k. k. Universitätsprofessors Dr. Josef Loschmidt in Wien erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Über die Nervation der Blätter bei der Gattung *Quercus* mit besonderer Berücksichtigung ihrer vorweltlichen Arten«.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn stud. phil. E. Haschek ausgeführte Arbeit, betitelt: »Über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente«. I. Mittheilung.

Ferner übersendet Herr Prof. Franz Exner eine im physikalisch-chemischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit von Herrn Hans Benndorf, betitelt: »Über den Druck in Seifenblasen«.

Das c. M. Herr Prof. H. Molisch übersendet eine Arbeit: »Die Ernährung der Algen«. (Süsswasseralgen, I. Abhandlung.)

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine »Vorläufige Mittheilung über einige neue Fischarten aus der ichthyologischen Sammlung des k. k. naturhistorischen Hofmuseums in Wien«.

Das w. M. Herr Intendant Hofrath Fr. Ritter v. Hauer legt eine Abhandlung vor unter dem Titel: »Nautileen und Ammoniten mit ceratitischen Loben aus dem Muschelkalk von Haliluci bei Sarajevo in Bosnien«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht folgende drei Abhandlungen aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität zu Innsbruck:

1. »Über das magnetische Kraftfeld einer von elektrischen Schwingungen durchflossenen Spirale«, von Prof. Dr. Ernst Lecher.
2. »Über den Sahulka'schen Gleichstrom im Wechselstrom-Lichtbogen Eisen—Kohle«, von Franz Gold.
3. »Über die Bestimmung der Frequenz von Wechselströmen«, von Theodor Wulf, S. J.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung von Dr. Josef Lartschneider, emerit. Assistent des anatomischen Institutes der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Zur vergleichenden Anatomie des Diaphragma pelvis«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht folgende drei Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien:

1. »Über die Bildung von Thiazolderivaten aus Harnsäure«, von H. Weidel und L. Niemiłowicz.
2. »Zur Kenntniss einiger Nitroverbindungen der Pyridinreihe«, von H. Weidel und E. Murmann.
3. »Über die directe Einführung von Hydroxylgruppen in Oxychinoline«, von Julius Diamant.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Elektrolytische Bestimmung der Halogene«, von Dr. G. Vortmann.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben eine Arbeit von Dr. Adolf Jolles in Wien: »Über eine einfache und empfindliche Methode zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Quecksilber in Harn«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung: »Über den feineren Bau der Chorda dorsalis von Acipenser«.

Das c. M. Herr Custos E. v. Marenzeller überreicht eine für die Berichte der Commission zur Erforschung des östlichen Mittelmeeres bestimmte Abhandlung mit dem Titel: »Echinodermen«, gesammelt 1893 und 1894.

Ferner überreicht Herr Custos v. Marenzeller unter dem Titel: »Über eine neue *Echinaster*-Art von den Salomonsinseln« die Beschreibung eines *Echinaster callosus* genannten Seesternes.

Schliesslich übergibt Herr Custos v. Marenzeller die vorläufige Beschreibung einer neuen Polychäten-Gattung und Art aus der Familie der Goldkrönchen, unter dem Titel: »*Phalacrostemma cidariophilum*, eine neue Gattung und Art der Hermelliden«.

Derselbe berichtet auch über die Auffindung einer *Myzostoma*-Art in Seesternen unter dem Titel: »*Myzostoma asteriae* n. sp., ein Endoparasit von *Asterias*-Arten«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine Arbeit aus dem III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Dr. Paul Cohn: »Über Tetraalkyldiamidoazonaphthalin«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Julius Plücker's gesammelte wissenschaftliche Abhandlungen. Im Auftrage der königl. Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen herausgegeben von A. Schoenflies und Fr. Pockeis. I. Band. Mathematische Abhandlungen. (Mit dem Bildnisse Plücker's und 73 Textfiguren.) Leipzig, 1895; 8°.

Fresenius C. R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. (Mit 1 Tafel und 48 Textfiguren.) Braunschweig, 1895; 8°.

Elektrolytische Bestimmung der Halogene

(II. Mittheilung)

von

G. Vortmann.

Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben in Wien.

Vor ungefähr einem Jahre[1] beschrieb ich ein Verfahren zur elektrolytischen Bestimmung der Halogene und führte als Beleg vorläufig einige bei der Bestimmung des Jods erhaltene Analysenzahlen an. Nachträglich stellte sich eine Schwierigkeit ein, welche darin bestand, dass häufig das Jodsilber an der als Anode verwandten Silberscheibe nicht genügend haften wollte, wodurch die Flüssigkeit sich wolkig trübte, besonders dann, wenn zur Fällung der letzten Milligramme Jod eine neue Elektrode eingesetzt wurde. Es gelang mir jedoch nach zahlreichen Versuchen diesen Übelstand zu beseitigen und das Verfahren soweit zu vervollkommnen, dass eine Bestimmung von Jod in Jodiden mit voller Sicherheit ausgeführt werden kann. Ferner ging mein Bestreben dahin, die Fällung auch bei Abwesenheit von weinsaurem Salz, ohne dass Trübung der Flüssigkeit eintritt, auszuführen.

Zur Aufnahme des Jods benütze ich gegenwärtig ausschliesslich uhrglasförmige Scheiben aus reinem Silber von 6 *cm* Durchmesser; dieselben haben im Mittelpunkt ein kleines Loch von 1·5—2 *mm* Durchmesser, durch welches das Ende eines starken Platindrahtes gesteckt und mittelst zweier Schraubenmuttern befestigt wird. Diese Silberelektrode wird

[1] Monatshefte für Chemie, XV, 280.

vor dem Versuch blank geputzt, dann ausgeglüht und zwischen zwei Uhrgläsern[1] im Exsiccator erkalten gelassen und dann gewogen. An einer solchen gewölbten Anode können die Gasbläschen leicht nach oben entweichen, ohne dass Theilchen des Halogensilbers vom Rande der Elektrode losgelöst werden.

Als Kathode diente mir theils eine Platinscheibe von circa 5 *cm* Durchmesser, die an einem circa 12 *cm* langen Platindraht befestigt war, theils eine ebensolche Elektrode aus Kupfer.

Früher pflegte ich die Kathode stets unter die Anode zu stellen, da aber durch die von ersterer aufsteigenden Gasbläschen stets Theilchen des Niederschlages abgelöst wurden, brachte ich die Anode unter der Kathode an. Die als Kathode benützte Scheibe muss daher mit einem Ausschnitt versehen sein, da der Platindraht der Anode im Mittelpunkte derselben befestigt ist. Im Falle die Kathode unter die Anode gestellt wird, ist es gut, deren Leitungsdraht soweit dieser in der Flüssigkeit eintaucht, mittelst eines engen Kautschukschlauches oder noch besser durch Einschmelzen in ein Glasrohr zu isoliren, da am Drahte eine grössere Stromdichte herrscht und daher stärkere Gasentwicklung stattfindet, als an der Scheibe und in Folge der letzteren geringe Mengen des Halogensilbers losgelöst werden könnten. In einigen Fällen, z. B. bei Bestimmung des Jods in unlöslichen Jodmetallen, kann als Kathode auch eine Platinschale Verwendung finden.

Eine Wägung der Kathode vor und nach der Elektrolyse ist nicht nothwendig.

Die Elektrolyse kann in jedem beliebigen Glas- oder Porzellangefässe vorgenommen werden. Ich benütze mit Vorliebe Krystallisirschalen mit Ausguss von 100—150 cm^3 Inhalt oder auch eben so grosse halbkugelförmige Glasschalen. Soll die Elektrolyse in der Wärme vorgenommen werden, so stelle ich das Gefäss auf einen kleinen Dreifuss mit Asbestplatte und erhitze mit einem mikrochemischen Brenner.

Was die zur Bestimmung des Jods erforderliche elektromotorische Kraft anbetrifft, so genügt hiezu eine solche von 1 Volt. Besser geht aber die Bestimmung, wenn man eine

[1] Monatshefte für Chemie, XIV. 539.

Spannung von 1·9—2 Volt anwendet, also etwa den Strom, wie ihn eine Accumulatorzelle liefert. Eine höhere Spannung anzuwenden, ist überflüssig und insoferne schädlich, als auch bei genügender Reduction der Stromstärke das Jodsilber sich leicht von der Anode ablöst. Bei Fällungen aus warmer Lösung geht man sicherer, wenn man nur mit 1·2—1·3 Volt Spannung arbeitet. Um bei Anwendung eines Accumulators eine solche Spannung zu erzielen, schalte ich in den Stromkreis ein kleines galvanisches Element so ein, dass dessen Polarisationsstrom dem Accumulatorstrome entgegenwirkt und so dessen Spannung reducirt. Ein derartiges Element besteht aus einer Kupfer- und einer Kohleplatte von 5 *cm* Breite und 10 *cm* Länge, welche in eine weinsäure-alkalische Kupferlösung (concentrirte Fehling'sche Lösung) eintauchen.[1] Die Bindung des Jods durch die Silberanode geht, wie ich schon in meiner ersten Mittheilung erwähnte, am besten in alkalischer Lösung vor sich. Um einer Trübung der Flüssigkeit durch suspendirtes Jodsilber vorzubeugen, erwies sich ein Zusatz von weinsaurem Alkali nothwendig. Ich habe inzwischen gefunden, dass der Zusatz des letzteren unterbleiben kann, wenn die Jodmenge keine zu geringe ist und wenn man keinen zu grossen Überschuss an Alkalihydroxyd anwendet. Am vortheilhaftesten erwies sich ein Zusatz von 6 cm^3 einer zehnprocentigen Natronlauge für 100 cm^3 Flüssigkeit. Sind nur geringe Jodmengen zu bestimmen (etwa unter 0·02 *g*), so ist der Zusatz von weinsaurem Alkali (Seignettesalz) unbedingt nothwendig, damit die Flüssigkeit klar bleibt und das Jodsilber gut haftet.

Anwesenheit von Sulfaten, Nitraten, Acetaten und Oxalaten stört die Bestimmung des Jods nicht, dagegen dürfen Ammoniumsalze nicht vorhanden sein.

Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, um das Verhalten der Silberanode bei der Elektrolyse einer halogenfreien, alkalischen Flüssigkeit festzustellen und fand, dass sich die Anode bei einer Spannung von 2 Volt allmälig mit einer

---

[1] Bei Anwendung verschiedener anderer Lösungen kann man mittelst eines solchen Elementes die elektromotorische Kraft von Accumulatoren auf ein beliebiges Maass reduciren.

dünnen, gut haftenden Schicht von Silbersuperoxyd überzieht; nach dem Waschen und Erhitzen der Elektrode bis zur Zersetzung des Superoxyds zeigte es sich, dass das Gewicht derselben sich nicht geändert hatte. Bei der Elektrolyse in der Wärme ist die Bildung von Silbersuperoxyd stärker als in der Kälte, aber eine Gewichtsänderung findet ebenfalls nicht statt. Fügt man zu der alkalischen Lösung 2—3 *g* Seignettesalz, so überzieht sich die Elektrode auch mit Silbersuperoxyd; gleichzeitig lösen sich aber Theilchen desselben ab, werden zu Silberoxyd reducirt und bewirken eine graubraune Trübung der Flüssigkeit. In einem Versuche betrug der Verlust der Anode nach 15 Stunden 0·0052 *g*. Auch bei Anwesenheit grösserer Mengen (etwa 3—4 *g*) von Sulfaten, Nitraten und Acetaten überzieht sich die Elektrode mit Superoxyd, das in sehr geringer Menge die Flüssigkeit trübt.

Beträgt die Spannung nur 1·2—1·3 Volt, so überzieht sich die Anode auch in der Wärme nicht mit Superoxyd und die Flüssigkeit bleibt auch bei Anwesenheit von weinsaurem Alkali klar. Das Gewicht der Elektrode hatte auch nach sechsstündiger Dauer der Elektrolyse keine Änderung erfahren. Sind jedoch schwefelsaure, salpetersaure oder essigsaure Salze in der Lösung vorhanden, so ist auch bei 1·2—1·3 Spannung in der Wärme eine starke Bildung von schön krystallinischem Silbersuperoxyd zu beobachten und der Gewichtsverlust der Elektrode beträgt nach fünfstündiger Dauer der Elektrolyse 0·0025 *g*.

Bezüglich der Behandlung der mit Jodsilber bedeckten Elektrode ist zu erwähnen, dass dieselbe nach beendigter Elektrolyse nach Stromunterbrechung aus der Flüssigkeit gehoben und mehrmals mit reinem Wasser[1] abgespült wird, und zwar in der Weise, dass man das Wasser aus dem Blaserohr der Spritzflasche in langsamem Strahle in die Höhlung der uhrglasförmigen Elektrode einfliessen lässt, so dass es an den Rändern der letzteren überläuft; hierauf neigt man die Elektrode, damit alles Wasser abfliesst, erhitzt sie vorsichtig über einer kleinen Flamme, bis die Hauptmenge des anhängenden

[1] Wurde die Elektrolyse in der Wärme vorgenommen, so muss die Anode auch mit heissem Wasser gewaschen werden.

Wassers verdampft ist, bringt sie auf das Uhrglas, mit dem die Elektrode vor dem Versuche gewogen wurde und trocknet sie $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde im Luftbade bei 100—110°. Hierauf hängt man die Elektrode (mittelst einer an einem Kupferdrahte befestigten Klemmschraube) in eine kleine, halbkugelförmige Eisenschale von 9 *cm* Durchmesser so auf, dass die Anode etwa 0·5 *cm* vom Boden der Schale entfernt ist, bedeckt letztere mit einem Uhrglase, welches in zwei gleiche halbkreisförmige Stücke entzweigesprengt wurde und erhitzt dieses kleine Luftbad mit einem dreifachen Bunsenbrenner, bis das Jodsilber eine hochrothe Farbe angenommen hat oder bis es eben geschmolzen ist. In der Regel ist die Anode ausser mit Jodsilber auch mit einer geringen Menge von Silbersuperoxyd bedeckt, welches auf der Jodsilberschicht schwarze Punkte bildet (herrührend von Gasbläschen, welche an diesen Stellen die Bildung von Jodsilber verhinderten); in solchen Fällen genügt es, nur soweit zu erhitzen, bis die schwarzen Punkte weiss geworden sind. Ein längeres Erhitzen nach erfolgter Schmelzung des Jodsilbers ist zu vermeiden, da erstens Spuren desselben sich verflüchtigen könnten und zweitens, wenn die Menge desselben erheblich ist, die geschmolzene Masse abtropfen könnte. Sodann entfernt man die Flamme, lässt die Elektrode erst im Luftbade etwas abkühlen, bringt sie hierauf zwischen die zu ihr gehörenden Uhrgläser, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Eine Elektrode von 6 *cm* Durchmesser kann mehr als 0·5 *g* Jod aufnehmen.

Die Regenerirung einer mit Jodsilber bedeckten Elektrode bewerkstelligt man in der Weise, dass man sie als Kathode in verdünnte Natronlauge bringt und einen Strom von 2 Volt Spannung hindurchleitet; das bei der Reduction erhaltene Silber ist schwammig und lässt sich leicht von der Elektrode abspülen; man reinigt dann letztere mit einer Bürste, putzt sie mit feinem Seesand blank und glüht sie aus. Einen geringeren Verlust an Silber erleidet man, wenn man nach Abspülung des schwammigen Silbers die Elektrode mit einem Tuche trocken reibt und dann ausglüht; im letzteren Falle erhält man die Elektrode nicht in blankem Zustande, sondern mit einer dünnen, nicht glänzenden und etwas rauhen Schichte Silber bedeckt.

Das Ende der Elektrolyse bei der Jodbestimmung kann man auf zweierlei Art erkennen; erstens dadurch, dass man einige Tropfen der Lösung herauspipettirt und nach dem Ansäuern entweder mit einem Nitrit und Schwefelkohlenstoff oder mit Silbernitrat auf Jod prüft, und zweitens dadurch, dass man die mit Jodsilber bedeckte Elektrode herausnimmt, durch eine frische, gewogene Elektrode ersetzt und diese nach Verlauf einer halben oder ganzen Stunde herausnimmt und feststellt, ob noch eine Gewichtszunahme stattgefunden hat.

Beim ersten Verfahren vermeidet man allerdings eine Auswechselung der Elektroden, dafür aber verliert man durch häufiges Probiren Theilchen der zu bestimmenden Substanz; zudem nimmt die schon mit Jodsilber bedeckte Elektrode die letzten Spuren von Jod nicht so leicht auf als eine frische Elektrode.

Das zweite Verfahren ist allerdings umständlicher, da man möglicherweise mehr als einmal die Elektroden auswechseln muss, dafür ist es aber genauer und zuverlässiger, da von der Flüssigkeit kein Tropfen verloren geht und die Analyse erst dann als beendigt angesehen wird, wenn eine Elektrode keine Gewichtszunahme mehr erfährt.

Diese beiden Arten, das Ende der Fällung zu erkennen, berücksichtigend, gebe ich in Folgendem zwei Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Jods an und führe anschliessend die Beleganalysen an.

Erstes Verfahren.

Die gewogene Menge des Jodids wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit 6, beziehungsweise 10 cm^3 einer zehnprocentigen Natronlauge versetzt und auf 100, beziehungsweise 150 cm^3 verdünnt. Die Anode aus Silber wurde so befestigt, dass sie etwa 0·5 *cm* vom Boden des Gefässes entfernt war und etwa 2 *cm* über dieselbe wurde die Kathode aus Kupfer angebracht. Die Elektrolyse wurde ohne Erwärmen mit einem Strom von 1·94—2·0 Volt Spannung vorgenommen. Bei Anwendung eines Tudor-Accumulators von 25 *cm* Höhe und 18 *cm* Breite betrug hiebei die Stromstärke 0·03—0·07 Amp.

Während der Elektrolyse wurde die Schale mit einem in zwei gleiche Theile gespaltenen Uhrglase bedeckt.

Das Ende der Ausfällung gibt sich daran zu erkennen dass das auf der Anode gebildete, schon citronengelbe Jodsilber sich stellenweise bräunlichviolett färbt, worauf man die Flüssigkeit auf Jod prüft. Bei Anwesenheit von weinsauren, schwefelsauren, salpetersauren oder essigsauren Salzen muss man die Elektrolyse, sowie die Flüssigkeit jodfrei geworden ist, unterbrechen, da sonst Spuren von Silber an die Kathode geführt werden, oder eine leichte Trübung der Flüssigkeit eintritt.

Die Fällung lässt sich auch in der Wärme vornehmen, doch ist es nicht rathsam, während der ganzen Dauer der Elektrolyse zu erwärmen, da gegen Ende leicht eine geringe Trübung der Flüssigkeit eintritt. Das in der Wärme gebildete Jodsilber haftet sehr gut; die Jodsilberschicht ist häufig bei Anwesenheit grosser Jodmengen wellig oder blasig; diese Unebenheiten verschwinden aber bei vorsichtigem Trocknen vollständig, bei zu raschem Erhitzen springen Theile der Jodsilberschicht ab.

Zu den nachstehenden Beleganalysen wurde reines Jodkalium (berechnet 76·4% Jod) angewendet.

Nr.	Angewandt KJ	Gefunden Jod		Berechnet Jod	Differenz
	g	*g*	%	*g*	*g*
1	0·1210	0·0922	76·198	0·09247	—0·00027
2	0 1782	0·1356	76·09	0·13614	—0·00054
3	0·2142	0·1640	76·56	0·16369	+0·00031
4	0·2147	0·1642	76·48	0·16407	+0·00013
5	0·2288	0·1746	76·31	0·17485	—0·00025
6	0·2415	0·1843	76·314	0·18455	—0·00025
7	0·2463	0·1883	76·45	0·18817	+0·00013
8	0·2622	0·2000	76·27	0·20037	—0·00037
9	0·2870	0·2190	76·306	0·21932	—0·00032
10	0·0332	0·0253	76·205	0·02536	—0·00006
11	0·0658	0·0502	76·29	0·05029	—0·00009
12	0·1128	0·0860	76·24	0·08620	—0·00020
13	0·3350	0·2557	76·32	0·25600	—0·00030

Die Analysen 1 bis inclusive 9 wurden unter Zusatz von 2—3 *g* Seignettesalz ausgeführt, die übrigen ohne dasselbe; Nr. 7 wurde in der Wärme elektrolysirt.

Zweites Verfahren.

Die gewogene Menge des Jodids wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit 6 cm^3 einer zehnprocentigen Natronlauge versetzt und auf 100 cm^3 verdünnt. Die Anode wurde unter der Kathode angebracht und die Hauptmenge des Jods wie bei dem erst beschriebenen Verfahren aus der kalten Flüssigkeit mit einem Strom von 2 Volt Spannung abgeschieden. Nach 4—5 Stunden wurden beide Elektroden aus der Flüssigkeit herausgenommen und über einer 150—170 cm^3 fassenden Schale mit destillirtem Wasser abgespült. Die mit Jodsilber bedeckte Elektrode wurde, wie oben beschrieben, getrocknet, im Luftbade erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Die noch immer jodhaltige Lösung wurde in das grössere Gefäss zu dem Waschwasser der Elektroden gegossen, mit 2—3 *g* Seignettesalz und noch 3 cm^3 obiger Natronlauge versetzt. Nun wurde eine frische Silberelektrode in die Flüssigkeit gebracht und etwa 2 *cm* über der Kathode befestigt, die Lösung auf 60—70° erwärmt und nun erst ein Strom von 1·2—1·3 Volt Spannung hindurchgeleitet, um die geringe noch vorhandene Jodmenge an das Silber zu binden. Die Stromstärke betrug hiebei bei meinen Versuchen 0·01—0·02 Amp. Nach 2 Stunden wurde wieder eine frische Elektrode in die Flüssigkeit gebracht und diese Operation nöthigenfalls wiederholt, bis keine Gewichtszunahme mehr bemerkbar war. In der Regel fand dies schon bei der dritten Elektrode statt. Auch bei diesem Verfahren muss die Schale mit einem in zwei Theile gespaltenen Uhrglase bedeckt gehalten, ausserdem das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt werden.

Bei Anwesenheit von Sulfaten, Nitraten und Acetaten in grösserer Menge zeigt zumeist eine beginnende Trübung der Flüssigkeit das Ende der Elektrolyse an und darf man eine frische Elektrode nicht zu lange in der Flüssigkeit lassen, will man keinen Verlust an Silber erleiden, da, wie ich oben

erwähnte, bei Abwesenheit von Jod eine starke Bildung von Silbersuperoxyd stattfindet.

Nr.	Angewandt KJ	Gefunden Jod		Berechnet Jod	Differenz
	g	*g*	%	*g*	*g*
14	0·0100	0·0077	77·0	0·00764	+0·00006
15	0·0100	0·0078	78·0	0·00764	+0·00016
16	0·0216	0·0167	77·3	0·01650	+0·00020
17	0·0697	0·0530	76·04	0·05325	—0 00025
18	0·1615	0·1231	76·22	0·12338	—0·00028
19	0·3125	0·2388	76·416	0·23881	—0·00001
20	0·3406	0·2597	76.247	0·26022	—0·00052
21	0·3917	0·2987	76·257	0.29926	—0·00056
22	0·6072	0·4638	76·383	0·46390	—0·00010
23	0·6812	0·5199	76·32	0·52043	—0·00053

24. In gleicher Weise wie im Jodkalium, wurde das Jod im rothen Quecksilberjodid ermittelt; 0·6369 *g* HgJ_2 wurden in der Platinschale mit 3—4 *g* Seignettesalz, 8 cm^3 der zehnprocentigen Natronlauge und 120 cm^3 Wasser digerirt und, nach Einsetzung einer Silberanode, in der Wärme elektrolysirt, bis bei einer frischen Anode keine Gewichtszunahme bemerkbar war; das Quecksilber schied sich auf der Platinschale ab und wurde gleichzeitig bestimmt. Es wurden erhalten 0·3552 *g* = 55·770% Jod und 0·2809 *g* = 44·104% Quecksilber (berechnet 55·883% Jod und 44·117% Quecksilber).
25. Die Bestimmung des Jods im Bleijodid ergab bei Anwendung von 0·3622 *g* Bleijodid 0·1998 *g* = 55·16% Jod (berechnet 55·081% Jod). Das Blei schied sich als Metall auf der Platinschale ab.

Die Bestimmung des Jods in Jodaten kann in derselben Weise vorgenommen werden, wie bei Jodiden, jedoch ist es mir noch nicht gelungen, absolut genaue Resultate zu erhalten. Die Silberanode bedeckt sich bei Beginn der Elektrolyse mit viel Superoxyd, dann erst mit Jodsilber; von ersterem lösen sich leicht Theilchen ab, so dass die Lösung sich zumeist trübt und die Resultate zu niedrig ausfallen.

In Bälde hoffe ich auch, über die elektrolytische Bestimmung des Chlors und Broms berichten zu können, welche, nach Vorversuchen zu urtheilen, weniger Schwierigkeiten bereiten dürfte, als die der Jodide.

Über eine einfache und empfindliche Methode zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Quecksilber im Harn

von

Dr. **Adolf Jolles** in Wien.

Bei der therapeutischen Anwendung des Quecksilbers ist es bekanntlich sehr wichtig zu wissen, wie viel Quecksilber zur Ausscheidung gelangt und wie viel im Körper zurückbleibt, denn die Quecksilberbestimmungen im Harne ermöglichen ein Urtheil darüber, wie rasch das dem Körper zugeführte Quecksilber resorbirt wird und in den Kreislauf kommt; sie bieten also gewissermassen ein Kriterium für die verschiedenen Methoden der Einverleibung des Quecksilbers. (I. Subcutan; differentiell zwischen dem gelösten Sublimat etc. und den ungelösten Quecksilberpräparaten; II. Intern und III. Extern.) Ferner kommt der Quecksilberbestimmung im Harne eine wichtige Bedeutung zu bei chronischen Quecksilber-Intoxicationen, bei Verdacht auf Mercurialismus etc., so dass eine einfache und schnelle Methode, welche gestattet, das Quecksilber im Harne selbst in den geringsten Spuren mit Sicherheit nachzuweisen und die zur Ausscheidung gelangten Quecksilbermengen auch quantitativ zu bestimmen, sicherlich ein grosses Interesse beanspruchen darf. Unter den Methoden nun, das Quecksilber in Flüssigkeiten qualitativ und quantitativ nachzuweisen, kommen, wie bekannt, folgende in Betracht:

1. Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid,
2. Bestimmung des Quecksilbers als Metall,
3. Bestimmung des Quecksilbers als Chlorür.

Unter den genannten Methoden ist die weitaus empfindlichste die Bestimmung des Quecksilbers als Metall durch Reduction mit Zinnchlorür. Dieses Verfahren eignet sich jedoch nicht, wenn es sich darum handelt, minimale Mengen von Quecksilber im Harne nachzuweisen. Die Ursache ist die, dass einerseits selbst die grösseren zur Ausscheidung gelangten Harnmengen oft nur Spuren von Quecksilber enthalten, deren Nachweis von Bedeutung ist, so dass es dann nothwendig wäre, nachdem ein Eindampfen nicht stattfinden darf, mit grossen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten. Bei dieser Verdünnung aber würde ein Niederschlag, respective eine durch Zinnchlorür hervorgerufene Trübung der Beobachtung naturgemäss entgehen. Anderseits ist zu berücksichtigen, dass der Harn eine gefärbte, oft trübe Flüssigkeit darstellt, welche ebenfalls die Wahrnehmung einer Trübung oder eines minimalen Niederschlages nach Zusatz von Zinnchlorür stört.

Aus diesem Grunde musste man für den Nachweis von Quecksilber im Harne andere Wege einschlagen, unter welchen die Amalgamirungsmethode sich unzweifelhaft am besten bewährt hat. Prof. Dr. E. Ludwig[1] war es, der speciell für den Nachweis des Quecksilbers im Harne diese Methode vorgeschlagen hat, und zwar mit Hilfe von Zinkstaub. Es wird hierbei das Quecksilber reducirt und in statu nascendi an das Zink gebunden. Dieses Amalgam wird nun durch Erhitzen in einem Capillarrohr zersetzt, das Quecksilber sublimirt und wird durch Joddampf als Quecksilberjodid nachgewiesen. Bei dieser Methode sind aber nach den Ergebnissen unserer Erfahrungen folgende Umstände zu berücksichtigen: Erstens gehört das Zink nicht zu jenen Metallen, welche eine grosse Amalgamirungsfähigkeit besitzen; zweitens ist das Zink schon bei schwacher Rothgluth flüchtig, und da man bei dieser Methode mit grösseren Zinkmengen arbeitet, ist es erklärlich, dass eventuell Zink in der Capillare sich in Form eines Beschlages absetzt und zu Täuschungen Anlass geben kann. Allerdings wird das Quecksilber nach Ludwig als Quecksilberjodid bestimmt; bei minimalen Mengen von Quecksilber ist man jedoch leicht

[1] Ludwig, Wiener medic. Jahrbücher, 143, 1877 und 493, 1880.

Täuschungen unterworfen, da der rothviolette Joddampf leicht für einen schwachen Quecksilberjodidbeschlag gehalten werden kann. Drittens erfordert die Methode an und für sich grössere manuelle Geschicklichkeit und relativ viel Zeit, und endlich können bei der quantitativen Bestimmung des Quecksilbers nach dieser Methode wegen der erwähnten Flüchtigkeit des Zinks leicht zu hohe Resultate erhalten werden. Diese störenden Eigenschaften des Zinks haben Veranlassung zu einer Reihe von Modificationen gegeben, bei welchen statt Zink andere Metalle und Metalllegirungen vorgeschlagen werden. So empfiehlt Fürbringer[1] Messingpulver, respective gut ausgefaserte Messingwolle (Lametta), Paschkis[2] unechtes Blattgold, Brasse[3] einen Streifen Messinggewebe, Almen[4] verwendet einen frisch geglühten Kupferdraht zur Abscheidung des Quecksilbers aus der salzsauren Lösung eines Präcipitats, das bei viertelstündigem Kochen des mit Natronlauge und Zucker gekochten Harnes resultirt. Nach Winternitz[5] wird der angesäuerte Harn über eine Kupferdrahtrolle mit einer Geschwindigkeit von fünf Tropfen pro Minute von unten nach oben fliessen gelassen.

Allen diesen Modificationen haftet zunächst der Fehler an, dass sie hinsichtlich der Art ihrer Ausführung und der erforderlichen Zeitinanspruchnahme schon zu den umständlichen Methoden zu zählen sind. Es sei diesbezüglich insbesondere auf die Methode von Winternitz hingewiesen, die nach L. Böhm[6] zu den brauchbarsten Methoden gehört und zur Amalgamirung allein 3—4 Tage erfordert. Nächstdem ist durch die Untersuchungen von Wolff und Nega,[7] sowie von Welander[8] festgestellt worden, dass durch Kupfer das Queck-

---

[1] Berliner klin. Wochenschrift, 16, 332, 1873.

[2] Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. XXII, S. 295.

[3] Compt.-rendu de la société de biologie, 1882, p. 297 und 774.

[4] Maly's Jahresbericht für Thierchemie, 16, 221, 1887 und 19, 217, 1890.

[5] Archiv für experim. Path. und Pharm., Bd. XXV. S. 225.

[6] Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XV, 1—36.

[7] Deutsche medic. Wochenschrift, 1886, S, 272.

[8] Welander, Undersokoninger om Kvicksilfrets upptagande i och ofskiljande ur manniskokroppen (Aftrick ur Nord. med. Arkiv. 1886, band XVIII),

silber nicht vollständig aus dem Harn abgeschieden wird. Durch diese Thatsache wird auch die wegen ihrer bequemeren Ausführung vielfach in Gebrauch stehende Fürbringer'sche Methode betroffen, indem, wie schon Böhm[1] ganz richtig bemerkt hat, bei der sogenannten Lametta hauptsächlich nur das Kupfer zur Geltung kommen dürfte, indem der äusserst dünne Zinkübergang durch die Salzsäure wohl rasch aufgelöst wird.

Diese Thatsache veranlasste mich, in der Richtung des Amalgamationsverfahrens Versuche anzustellen, respective ein Metall ausfindig zu machen, welches gestattet, dass Quecksilber nicht allein rasch, sondern auch auf nassem Wege selbst in minimalsten Spuren mit Sicherheit nachweisen zu können. Diese Versuche habe ich in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Herrn Pollak durchgeführt und erlaube mir, über dieselben nachstehend zu berichten.

Als ein für unsere Zwecke vorzüglich geeignetes Metall hat sich Gold in körnigem Zustande bewährt. Jedoch muss dasselbe in ganz bestimmter, nachstehend angegebener Weise bereitet werden, um das Maximum an Amalgamationsfähigkeit zu erzielen; denn, wie bekannt, amalgamirt sich Gold, welches mit Eisenvitriol abgeschieden wird, sehr schlecht.[2] Es sei jedoch schon an dieser Stelle ausdrücklich hervorgehoben, dass die Methode trotz der Verwendung des Goldes relativ billiger ist als alle anderen bisher in Vorschlag gebrachten Methoden, da man, abgesehen von dem ausserordentlich grossen Zeitgewinn, mit 2 *g* körnigem Gold unzählige qualitative Quecksilberbestimmungen durchführen kann, denn das Gold bleibt stets erhalten. Somit genügen also für jedes Laboratorium oder für jeden Arzt 2 *g* von dem nach nachstehender Weise gewonnenen körnigem Golde, welche Menge gewissermassen als ein fundus instructus bezeichnet werden kann.

---

durch Landsberg: Über die Ausscheidung des Quecksilbers aus dem Organismus. Inaug. Dissert., Breslau 1886.

[1] Siehe Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. XV, S. 6.

[2] Dammer, Anorg. Chemie, II. Theil, S. 783.

Das Princip der Methode ist Folgendes:

Körniges Gold hat die grösste Amalgamationskraft unter allen Metallen.[1] Wird nun die im Harne enthaltene Quecksilberverbindung durch Zinnchlorür unter Erwärmen und Umrühren zerlegt, so verbindet sich das ausgeschiedene Quecksilber in statu nascendi mit dem am Boden des Gefässes befindlichen Golde. Die überstehende Flüssigkeit kann bei der grossen Schwere des Goldes mit Leichtigkeit abgegossen und das Amalgam in wenigen Minuten gereinigt werden. Dann wird das reine Amalgam mit einigen Tropfen heisser concentrirter Salpetersäure versetzt, wobei das Quecksilber in Lösung geht. Diese Lösung wird mit einigen Tropfen destillirten Wassers verdünnt, abgekühlt und in ein Reagensglas gebracht. Die ganze Flüssigkeitsmenge beträgt dann $1—1^1/_2\ cm^3$. Setzt man nun etwa die gleiche Menge einer gesättigten, frisch bereiteten Zinnchlorürlösung hinzu, dann entsteht sofort bei Gegenwart der minimalsten Mengen von Quecksilber eine deutlich wahrnehmbare Trübung. Diese Methode ist derart empfindlich, dass 0·0002 *g* Quecksilber in 100 cm^3 Harn unzweifelhaft sicher nachgewiesen werden kann. Ausser auf nassem Wege kann der Quecksilbernachweis ebenso sicher auch auf nachstehende Weise erfolgen:

Das erhaltene Amalgam wird mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und hierauf mit Äther behandelt und in ein Röhrchen von schwer schmelzbarem Glase von circa 10 *cm* Länge und 1 *cm* Durchmesser gebracht. Das Amalgam wird nunmehr im Trockenkasten bei circa 40° C. etwa fünf Minuten getrocknet und dann schwach geglüht, wobei der Quecksilberbeschlag bei den geringsten Spuren von Quecksilber sichtbar wird. Diese letztere Art des Nachweises eignet sich auch sehr gut für quantitative Zwecke. Man braucht dann bloss das Quecksilber vollständig aus dem Röhrchen auszutreiben. Hat man vorher das Gewicht des Röhrchens plus Amalgam bestimmt

[1] Um die Aufnahmsfähigkeit des Goldes durch directes Amalgamiren mit Quecksilber darzulegen, wurden 1·4173 *g* Gold mit Quecksilber verrieben, das überflüssige Quecksilber ausgepresst und das Amalgam gewogen. Es resultirte, dass 2·215 *g* Quecksilber aufgenommen wurden, woraus hervorgeht, dass das Gold thatsächlich eine sehr bedeutende Amalgamationsfähigkeit hat.

und nach dem Vertreiben des Quecksilbers die Wägung wiederholt, so ergibt die Differenz direct die Menge des Quecksilbers in der verwendeten Flüssigkeitsmenge. Die ganze oben beschriebene Operation dauert höchstens 20 Minuten, und gebührt dieser Methode, nachdem dieselbe, wie aus nachstehenden Daten ersichtlich ist, äusserst zuverlässig und empfindlich ist, die Bezeichnung einer bequemen, einfachen und empfindlichen Probe.

Wir wollen nunmehr das Verfahren bezüglich der Darstellung des körnigen Goldes, sowie die Details der Ausführung unserer Methode näher besprechen.

A. Darstellung des körnigen Goldes.

Circa 4—8*g* reines Goldchlorid[1] werden in Lösung gebracht, die Lösung auf dem Drathnetz erwärmt und in die heisse Flüssigkeit unter Umrühren gebrannte Magnesia eingetragen, bis nach dem Absetzen des Niederschlages die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Hierauf wird noch einige Zeit erwärmt und der Niederschlag dann mit heissem Wasser dekantirt, was sehr rasch vonstatten geht, da der Niederschlag wegen seiner Schwere sich schnell absetzt. Man dekantirt so oft, bis die Flüssigkeit keine Chlorreaction zeigt. Hierauf wird der von der Flüssigkeit so viel als möglich befreite Niederschlag mit concentrirter Salpetersäure versetzt, welche die entstandene Verbindung von goldsaurer Magnesia in Goldtrioxyd und Magnesiumnitrat zersetzt und auch die im Überschusse zugesetzte gebrannte Magnesia als Magnesiumnitrat löst. Die Lösung wird nun auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar und farblos erscheint, und hierauf der braune Niederschlag von Goldtrioxyd filtrirt. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und vorsichtig im Porzellantiegel sammt Filter geglüht. Es ist anfangs nur ein schwaches Erwärmen des Tiegelbodens nothwendig, da das Goldtrioxyd selbst Sauerstoff abgibt, welcher die Verbrennung des Filters

[1]) Für die quantitative *Hg*-Bestimmung empfiehlt es sich, grössere Mengen (circa 16 bis 20*g*) zu verarbeiten.

einleitet; zum Schlusse wird auf dem Gebläse geglüht. Man erhält das Gold in Form eines gelben, grobkörnigen Pulvers Oft kommt es vor, dass das Filtrat vom Goldtrioxydniederschlage gelb gefärbt ist; in diesem Falle muss man die Flüssigkeit fast zur Trockene eindampfen und den dabei ausfallenden Niederschlag von Goldtrioxyd mit dem früher erhaltenen Niederschlag vereinigen. Werden die erhaltenen Körnchen von Gold im Achatmörser gedrückt, so zeigen sie schönen Goldglanz und lassen sich leicht in Blättchenform bringen, die in Folge der grösseren Oberfläche eine noch raschere Amalgamation eingehen.

B. Qualitativer Nachweis des Quecksilbers.

100—300 cm^3 Harn, je nach der Menge des Quecksilbers, welche in dem Harne enthalten ist, werden mit circa 2 g reinem, auf angegebener Weise dargestelltem Gold versetzt, mit 1 bis 3 cm^3 concentrirter Salzsäure angesäuert, erwärmt und dann zunächst mit 2—3 cm^3 einer gesättigten, frisch bereiteten Zinnchlorürlösung[1] versetzt. Entsteht eine flockige Ausscheidung von Zinnhydroxyd, so war zu wenig Salzsäure zugesetzt worden, was sich nachträglich corrigiren lässt. Nun wird unter Umrühren in die auf circa 70—80° C. erwärmte Flüssigkeit circa 30—50 cm^3 der frisch bereiteten Zinnchlorürlösung zugesetzt, weitere 5 Minuten unter Umrühren erwärmt und dann einige Minuten der Ruhe überlassen. Nunmehr giesst man die über dem Amalgam stehende Flüssigkeit ab, was sehr leicht ohne Verluste vor sich geht, nachdem das Amalgam in Folge seines hohen specifischen Gewichtes stets am Boden verbleibt. Man wäscht auf dieselbe Weise mehrmals das Amalgam mit destillirtem Wasser aus, bis das Wasser keine Chlorreaction zeigt, was in einer Minute zu erreichen möglich ist. Hierauf wird das reine Amalgam in demselben Gefässe mit 3 bis 4 Tropfen einer warmen concentrirten Salpetersäure versetzt, die Salpetersäure durch Schwenken des Gefässes mit dem Amalgam in innige Berührung gebracht, dann in ein Reagensglas

[1] Es wird granulirtes Zinn mit concentrirter Salzsäure erwärmt, bis kein Wasserstoff mehr entweicht, die Lösung filtrirt und in einem mit einem Glasstöpsel verschlossenen Fläschchen aufbewahrt.

abgegossen, mit einigen Tropfen destillirtem Wasser verdünnt, abkühlen gelassen und dann etwa die gleiche Menge der Zinnchlorürlösung zugesetzt. Waren in dem zu untersuchenden Harne nur 0·0002 *g* Quecksilber vorhanden, so zeigt sich noch eine sehr deutliche Trübung, und lassen sich auch noch geringere Quecksilbermengen nachweisen, wenn man neben der Probe ein Reagensglas hält, welches gleich hoch mit destillirtem Wasser gefüllt ist.

Will man den Nachweis des Quecksilbers durch den Beschlag führen, so braucht man nur in der bereits angegebenen Weise vorzugehen. Selbstverständlich lässt sich der complicirte Nachweis des Quecksilbers als Quecksilberjodid auch hier ausführen, wobei man überdies die nicht zu unterschätzende Gewissheit hat, dass man es ausschliesslich mit einem Quecksilberbeschlag zu thun habe.

Das bei der Methode auf nassem Wege zurückbleibende Gold braucht nur mit Wasser ausgewaschen zu werden und kann sofort für eine weitere Quecksilberbestimmung dienen.

Erfolgt der Quecksilbernachweis nach der zweiten Methode, dann erspart man sich das Auswaschen und kann das geglühte Gold sofort zu einer weiteren Analyse dienen.

C. Quantitative Quecksilberbestimmung.

Wie schon erwähnt ist die Methode II auch zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harne geeignet. Man braucht nur zwei Wägungen zu machen, und zwar das mehrmals mit Alkohol und dann mit Äther gewaschene und bei circa 40° C. getrocknete Amalgam zu wägen und nach dem Vertreiben des Quecksilbers das Gold zurückzuwägen.[1] Die Resultate sind, wie aus nachstehenden Beleganalysen hervorgeht, vollkommen befriedigend.

Beleganalysen.

Wir haben uns zunächst durch Auflösen von 1 *g* krystallisirtem Sublimat in einem Litergefäss und Auffüllen bis

[1] Dieses Verfahren kann auch, worauf ich noch an anderer Stelle zurückzukommen mir vorbehalte, zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers in organischen Materien, z. B. im Erbrochenen etc. nach vorausgegangener Zerstörung der organischen Substanzen benützt werden.

zur Marke mit destillirtem Wasser eine Lösung von genau bestimmtem Gehalt an Quecksilber hergestellt, und diverse Sublimatmengen zu verschiedenen grossen Harnmengen hinzugefügt. Nach Darstellung des Amalgams in oben beschriebener Weise, wurde dasselbe mit Alkohol und Äther entwässert, bei 40° C. getrocknet, gewogen, bis zum Vertreiben des Quecksilbers erhitzt, und im kaltem Zustande des Röhrchens zurückgewogen.

Wir erhielten folgende Resultate:

Untersuchungsobject	Substanzmenge	Menge des zugesetzten Quecksilbers	Menge des erhaltenen Quecksilbers	Absoluter Fehler	Fehler in Procenten
Wasser	100 cm^3	0·0029	0·0027	0·0002	— 6·8
Wasser	200	0·0310	0·0300	0·0010	— 3·2
Harn.....	100	0·0010	0·0009	0·0001	—10
Harn.....	150	0·0025	0·0023	0·0002	— 8
Harn.....	200	0·0183	0·0179	0·0004	— 2·1
Harn.....	250	0·0240	0·0231	0·0009	— 3·7
Harn.....	300	0·0420	0·0396	0·0024	— 5·7
Harn.....	350	0·0568	0·0531	0·0037	— 6·5

Über Cinchomeronsäurederivate

von

Siegfried Blumenfeld.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Die Studien über die Ester der Pyridinmonocarbonsäuren, welche von H. Meyer[1] und Felix Pollak[2] angestellt wurden, liessen es wünschenswerth erscheinen, auch die mehrbasischen Säuren der Pyridinreihe einer Untersuchung zu unterziehen und ich habe die Cinchomeronsäure für meine Versuche gewählt, da dieselbe verhältnissmässig leicht rein und in grösseren Mengen zu beschaffen ist und die Chinolinsäure von A. Philips[3] in dieser Richtung zum Theile bereits untersucht wurde.

Über die Erfahrungen, die ich bei meinen Beobachtungen gesammelt habe, will ich nun im Nachfolgenden berichten.

Cinchomeronsäurediäthylester.

Die Gewinnung desselben ist am zweckmässigsten durch weitere Esterification des von Strache[4] aus dem Cinchomeronsäureanhydrid dargestellten Cinchomeronsäuremonoäthylesters[5] vorzunehmen.

Hiezu werden je 50 *g* des rohen Cinchomeronsäuremonoäthylesters in 200 cm^3 absoluten Alkohol gelöst und in der Hitze so lange mit Chlorwasserstoff behandelt, bis derselbe un-

---

[1] Monatshefte für Chemie, 15, 164.

[2] Monatshefte für Chemie, 16, 45.

[3] Ber., 27, 839.

[4] Monatshefte für Chemie, 11, 135.

[5] Die Bildung des sauren Esters aus dem Anhydrid erfolgt quantitativ.

absorbirt entweicht. Von diesem Zeitpunkte an erscheint es von Vortheil, die Einwirkung der Säure noch eine Stunde vor sich gehen zu lassen. Hierauf wird die erkaltete Lösung im Vacuum abdestillirt, um den Überschuss des Alkohols und der Salzsäure zu entfernen. Es hinterbleibt nunmehr eine syrupöse Masse, die mit Benzol übergossen und mit einer gesättigten Natroncarbonatlösung so lange versetzt wird, bis die Reaction der wässerigen Flüssigkeit nur noch mehr ganz schwach sauer ist. Die Ausbeute gestaltet sich günstiger, wenn die Lösung nicht ganz neutralisirt wird, wodurch offenbar einer partiellen Verseifung des Esters vorgebeugt ist. Das Benzol löst den in Freiheit gesetzten Cinchomeronsäurediäthylester sehr leicht auf. Durch 1—2 maliges Ausschütteln mit diesem Lösungsmittel wird die gesammte Menge desselben extrahirt.[1] Die vereinten Benzolauszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren den Cinchomeronsäurediäthylester als schwachgelbe, dickliche Flüssigkeit, die zur weiteren Reinigung im Vacuum wiederholt destillirt wird. Unter dem Drucke von 28 *mm* geht die gesammte Menge des Esters bei 181—182° C. (uncorr.) über, und nur eine ganz geringe Quantität einer braunen, nicht flüchtigen Masse hinterbleibt in den Destillationsgefässen. Nach diesem Verfahren erhält man aus 50 *g* des Cinchomeronsäuremonoäthylesters circa 47 *g* des Cinchomeronsäurediäthylesters, das entspricht 82% der theoretischen Ausbeute.

Nach zweimaligem Destilliren ist der Ester vollkommen rein und bildet ein farbloses, geruchloses, öliges Liquidum, das einen brennenden Geschmack besitzt und sich beim Stehen am Lichte allmälig gelblich färbt. Bei einem Drucke von 21 *mm* siedet er bei 172·1° C. (corr.). Bei gewöhnlichem Drucke destillirt, zersetzt er sich. Kühlt man ihn auf etwa —40° ab, so wird er dickflüssig, bei —60° zäh und kann auch bei tieferen Temperaturen nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Der Cinchomeronsäurediäthylester wird vom warmen Wasser kaum aufgenommen, leicht löslich und in jedem Verhältniss mischbar ist er mit Alkohol, Äther, Benzol, Xylol, Ligroin etc.

[1] Aus der ausgeschüttelten Flüssigkeit kann die Cinchomeronsäure, die sich durch Verseifung zurückgebildet hat, durch Fällung mit Bleiacetat zurückgewonnen werden.

Die Analyse gab Zahlen, die mit der aus der Formel $C_5H_3N(COOC_2H_5)_2$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

0·23125 *g* Substanz gaben 0·5012 *g* Kohlensäure und 0·1235 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden
C	59·19	59·11
H	5·83	5·93

Die Äthoxylbestimmung nach Zeisel's Methode gab folgendes Resultat:

0·153 *g* Substanz gaben 0·3215 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	40·35	40·36

Der Cinchomeronsäurediäthylester entsteht auch nach dem Verfahren, das van der Kolf und van Leent[1] bei der Cinchoninsäure in Anwendung gebracht haben, indem die in Alkohol vertheilte Cinchomeronsäure mit gasförmiger Salzsäure behandelt wird. Diese Darstellungsmethode wurde auch von C. Engler[2] zur Gewinnung einer grossen Zahl von Pyridincarbonsäureester mit Erfolg verwendet.

Die erstangeführte Methode aus dem Cinchomeronsäuremonoäthylester ist dem letzteren Verfahren wegen der wesentlich grösseren Ausbeute unbedingt vorzuziehen. Aus Cinchomeronsäure direct konnte ich höchstens 67 % der theoretischen Ausbeute an Ester erzielen.

Endlich will ich noch bemerken, dass die Bildung des Cinchomeronsäurediäthylesters auch nach der von H. Meyer[3] für den Picolinsäureester ausgearbeiteten Bereitungsweise (Einwirkung von äthylschwefelsaurem Kali auf cinchomeronsaurem Kali bei Gegenwart von Alkohol, unter Druck bei der Temperatur von 170° C.) gelingt, doch findet hiebei nur eine

[1] Rec. trav. chim. 8, 217.

[2] Ber. 27, 1784.

[3] L. c.

theilweise Umsetzung statt und dürfte die Ursache in der Schwerlöslichkeit des cinchomeronsauren Kali liegen. Überdies bilden sich bei der hohen Temperatur aus dem Cinchomeronsäurediäthylester und den äthylschwefelsauren Salzen Additionsproducte in ziemlich grossen Quantitäten, so zwar, dass niemals mehr als 30% der theoretischen Ausbeute an Ester erzielt werden.

Der Cinchomeronsäurediäthylester ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Beim Abdunsten jedoch krystallisirt die Salzsäure Verbindung nicht aus, sondern es restirt eine syrupöse sehr zerfliessliche Masse, aus welcher man durch Zugabe von Platinchlorid das

Chloroplatinat abscheiden kann. Dasselbe krystallisirt beim allmäligen Abdunsten der Lösung in kleinen matten, gelbgefärbten Krystallnadeln, die aus Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, umkrystallisirt wurden. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 142—144° C.

Die Analysen gaben Werthe, die zur Formel

$$2[C_5H_3N(COOC_2H_5)_2 + HCl] + PtCl_4$$

führten.

I. 0·302 *g* Substanz gaben 0·06875 *g* Platin.
II. 0·218 *g* Substanz gaben 0·217 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	22·69	22·76
Cl.....	24·91	24·71

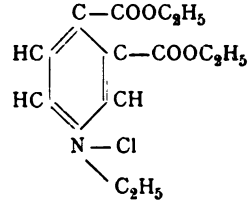
Die Cinchomeronsäure liefert bei Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung, wie Roser[1] gezeigt hat, ein Additionsproduct, aus welchem er die betaïnartig constituirte Apophyllensäure erhalten hat. Das Jodmethyladditionsproduct der Cinchomeronsäure selbst konnte Roser nicht isoliren.

Da der Cinchomeronsäurediäthylester bei Behandlung mit Jodalkylen aller Voraussicht nach ein Additionsproduct bilden

[1] Ann. 234, 119.

muss, so habe ich die Einwirkung von Jodäthyl vorgenommen und gefunden, dass thatsächlich eine Reaction (Addition) erfolgt.

Nach circa zweistündigem Erhitzen von Cinchomeronsäurediäthylester mit der doppelten Menge Jodäthyl am Rückflusskühler bildet sich eine gelblich-braune, jodhältige Masse, die nach Entfernung des überschüssigen Jodids in Wasser äusserst leicht löslich ist und welche selbst nach langem Stehen nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Desswegen habe ich dieses Jodäthyladditionsproduct mit frisch gefälltem Chlorsilber in die entsprechende Chlorverbindung verwandelt und habe nach dem Concentriren einen fast farblosen Syrup gewonnen, welcher auch nicht krystallisirte. Diese offenbar nach der Formel



constituirte Substanz gibt indess ein schön krystallisirtes Platindoppelsalz. Dasselbe ist in Wasser und verdünnter Salzsäure leicht löslich und scheidet sich erst aus einer ziemlich concentrirten Lösung des Chloräthyladditionsproductes auf Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung aus. Nach dem Umkrystallisiren bildet es platte, sattgelb gefärbte Nadeln, die bei 184—185° C. unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

Die Analysen gaben Werthe, die mit den aus der Formel $2[C_{13}H_{18}NO_4Cl]+PtCl_4$ gerechneten übereinstimmen.

I. 0·311 *g* Substanz gaben 0·066 *g* Platin.
II. 0·212 *g* Substanz gaben 0·20125 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	21·29	21·22
Cl.....	23·38	23·56

Aus dem Jodäthyladditionsproduct des Cinchomeronsäurediäthylesters entsteht durch Verseifung mit Silberoxyd eine der Apophyllensäure analog constituirte Verbindung, die ich als

Cinchomeronsäureäthylbetaïn

bezeichnen will.

Behufs Darstellung habe ich die verdünnte Lösung des Additionsproductes in der Kälte mit frisch gefälltem Silberoxyd so lange geschüttelt, bis alles Jod entfernt war. Das röthlichgelb gefärbte, mit Schwefelwasserstoff behandelte Filtrat scheidet selbst aus sehr concentrirten Lösungen nichts Krystallinisches aus. Erst durch Zusatz von Alkohol fallen kleine, farblose Kryställchen aus, die nach dem Absaugen der Mutterlauge in Wasser gelöst, nunmehr sehr bald in kleinen krystallwasserfreien Tafeln ausfallen, die sich bei 194° dunkel färben und bei 198° schmelzen.

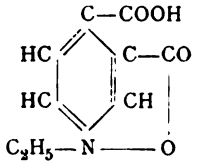
Die bei den Analysen gefundenen Werthe führten zur Formel $C_9H_9NO_4$.

I. 0·21325 *g* Substanz gaben 0·43075 *g* Kohlensäure und 0·0943 *g* Wasser.
II. 0·2175 *g* Substanz lieferten bei 24° C. und 749·5 B. 14·0 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	55·38	55·09
H	4·61	4·91
N	7·17	7·11

Dass der Verbindung die Formel



zugesprochen werden muss, beweist der Umstand, dass bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unter den bei der Zeissel'schen Methode einzuhaltenden Versuchsbedingungen eine Jodäthylabspaltung nicht stattfindet. Dass die Substanz als

einbasische Säure fungirt, wurde durch einen Titrationsversuch bewiesen.

0·2035 *g* Substanz benöthigten 10·3 cm^3 ($^1/_{10}$-normal) Kalilauge. Dieses entspricht einem Säuregehalt von 98·69%.

Weiters konnte ich ein gut krystallisirtes Silbersalz erhalten, welches die Zusammensetzung $C_9H_8AgNO_4$ besitzt.

Silbersalz. Dasselbe bildet eine aus feinen, langen, farblosen Nadeln bestehende lockere Masse, die sehr hygroskopisch und auch gegen Licht nicht unempfindlich ist. Das getrocknete Salz schmilzt bei 170° C. unter totaler Zersetzung. Man erhält die Verbindung durch anhaltendes Schütteln der Lösung des Cinchomeronsäureäthylbetaïns mit Silberoxyd, bis die Flüssigkeit völlig neutrale Reaction zeigt. Das Filtrat scheidet nach dem Concentriren auf Zusatz von Alkohol das Salz ab. — Eine Silberbestimmung ergab einen mit der obigen Formel übereinstimmenden Silbergehalt.

0·2625 *g* Substanz gaben 0·0935 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Ag	35·67	35·61

Das Cinchomeronsäureäthylbetaïn verbindet sich in derselben Weise, wie die Apophyllensäure mit Mineralsäuren. Ich habe das

Salzsaure Salz näher untersucht. Es wird in Form tafelförmiger, farbloser, glänzender Krystalle erhalten, wenn eine Lösung des Betaïns in verdünnter Salzsäure im Vacuum abdunsten gelassen wird. Die Verbindung ist krystallwasserfrei und schmilzt bei 214—216° C, erleidet dabei aber völlige Zersetzung.

Die Chlorbestimmung ergab einen Werth, der die Zusammensetzung $C_9H_9NO_4 + HCl$ bestätigte.

0·260 *g* Substanz gaben 0·158 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	15·33	15·08

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass das Cinchomeronsäureäthylbetaïn ein ganz analoges Verhalten wie die Apophyllensäure aufweist und von dieser besonders durch den niederen Schmelzpunkt unterschieden ist.

Cinchomeronamid.

Ich habe diese Verbindung hergestellt, um sie der Einwirkung von Kaliumhypobromit in der von A. W. Hofmann[1] beschriebenen Weise zu unterwerfen. Diese Umwandlung verläuft glatt, wenn man nach dem folgenden Verfahren operirt.

Je 5 *g* des reinen Cinchomeronsäurediäthylesters werden mit circa 15 *cm*³ alkoholischem Ammoniak, welches bei —10° C. gesättigt war (dasselbe enthält 19—20% Ammoniak), im Einschmelzrohr 6—7 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit hatte die Flüssigkeit eine strohgelbe Farbe und waren reichliche Mengen von Krystallen ausgeschieden. Da eine vollkommene Umsetzung des Esters durch ein einmaliges Erhitzen nicht zu erzielen war, so habe ich den Röhreninhalt im Vacuum abdestillirt und den Rückstand mit absolutem Äther übergossen. Dadurch wurde einerseits das gebildete Cinchomeronamid unlöslich abgeschieden, anderseits wurde der nicht verbrauchte Ester gelöst. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten Cinchomeronsäurediäthylester, der sofort mit neuen Quantitäten von alkoholischem Ammoniak behandelt wird. Nach 2—3 maliger Wiederholung ist aller Ester in das Amid verwandelt und erzielt man nahezu quantitative Ausbeuten.

Das Cinchomeronamid ist in Äther, Benzol unlöslich, sehr leicht aber in Wasser; auch wird es von Alkohol in reichlichen Mengen aufgenommen. Alkohol und Wasser bilden nicht selten übersättigte Lösungen. Zur weiteren Reinigung habe ich das rohe Amid aus Alkohol umkrystallisirt. Darnach stellt es ein Aggregat von glanzlosen, kleinen Krystallkörnern dar, die beim Erhitzen im Capillarrohre bei 163—165° (uncorr.) unter

[1] Ber. 14, 2725; 15, 407, 752; 17, 1407.

heftigem Aufschäumen schmelzen; die Masse erstarrt wieder und schmilzt unter gleichzeitiger Verfärbung bei 225° (uncorr.).

Die Analysen, die mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt wurden, ergaben die der Formel $C_7H_7N_3O_2$ entsprechenden Werthe.

I. 0·2145 *g* Substanz gaben 0.4015 *g* Kohlensäure und 0·083 *g* Wasser.
II. 0·1725 *g* Substanz lieferten bei 19° C. und 743·63 B. 39·25 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	50·90	51·05
H	4·24	4·29
N	25·45	25·57

Die Bildung des Cinchomeronamids aus dem Cinchomeronsäurediäthylester erfolgt auch beim längeren Zusammenstehen mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, doch nur in untergeordneter Menge, dabei scheidet sich nicht selten das Amid in grösseren, glänzenden, gut ausgebildeten Krystallen ab.

Die Eigenschaft des Amids, einen doppelten Schmelzpunkt zu besitzen, ist darauf zurückzuführen, dass bei der Temperatur von 163° Ammoniak abgegeben und im Sinne der Gleichung

$$C_7H_7N_3O_2 = NH_3 + C_7H_4N_2O_2$$

die Bildung von Cinchomeronimid, welches Strache[1] als Cinchomeronsäureimid beschrieben hat, erfolgt. Thatsächlich erhielt ich durch Erhitzen einer kleinen Quantität des Cinchomeronamids auf die Temperatur von 163° ein Product, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser alle die von Strache beschriebenen Eigenschaften des Imids zeigte und den Schmelzpunkt von 225° C. besass.

Wie H. Meyer[2] und Felix Pollak[3] gezeigt haben, lassen sich das Picolin-, beziehungsweise Nicotinsäureamid durch

[1] Monatshefte 11, 141.
[2] L. c.
[3] L. c.

Einwirkung von Kaliumhypobromit in der Weise, wie es Hofmann[1] gefunden hat, leicht in die entsprechende Amidopyridine verwandeln, und namentlich entsteht das α-Amidopyridin in nahezu quantitativer Ausbeute. Ich habe diese Reaction auch beim Cinchomeronamid durchgeführt, um zu erfahren, ob hiebei ein β-γ-Diamidopyridin entsteht, oder aber eine Amidopyridincarbonsäure gebildet wird, welche nach den Erfahrungen, die Hoogewerf und van Dorp[2] beim Succinphenylamid gemacht haben, auch erwartet werden konnte. Meine Versuche haben insoferne ein überraschendes Resultat ergeben, da neben Amidopyridincarbonsäure ein zweiter Körper, der von Cinchomeronamid nur durch den Minderbetrag von H_2 unterschieden ist, sich intermediär gebildet hat. Ich will denselben als Cinchomeronazid bezeichnen. Derselbe lässt, wie ich glaube, den Mechanismus der bei dem Abbau der Amide mit Kaliumhypobromit statthabenden Reaction in einem neuen Lichte erscheinen.

Noch hervorgehoben zu werden verdient, dass der Zerfall des Cinchomeronamids je nach der Kalimenge und der Concentration verschiedenartig verläuft, und deshalb sollen die einzelnen Versuchsreihen besonders beschrieben werden.

Einwirkung von Kaliumhypobromit.

I. Versuchsreihe.

Übergiesst man je 5 *g* getrocknetes Cinchomeronamid allmälig mit einer Lösung von 10 *g* Brom und 12 *g* 80% Kaliumhydroxyd (2 Mol. Br und 6 Mol. KOH) in 800 cm^3 Wasser, so findet Auflösung des Amids statt, dabei entwickelt sich eine reichliche Menge von Stickstoff. Der Verbrauch von Brom erfolgt anfänglich sehr rasch; in dem Maasse, als die Gasentwicklung weniger kräftig ist, verlangsamt sich der Verbrauch des wirksamen Broms; die Lösung kühlt sich stark ab und es ist nothwendig, um die angegebene Menge von Brom zu verbrauchen, schliesslich am Wasserbade auf die Temperatur von 60—70° zu erwärmen, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von

[1] L. c.

[2] Rec. trav. chim. 9, 33.

Salzsäure beim Schütteln mit Chloroform eine Bromreaction nicht mehr zeigt. Während dieser Endstadien tritt auch noch eine geringe Gasentwicklung auf. Beim Erkalten der Lösung, beziehungsweise längerem Stehen scheidet sich eine kleine Quantität einer krystallinischen Substanz (*A*) aus. Das alkalische Filtrat, welches bläulich fluorescirt, gibt beim Schütteln mit Äther an diesen nichts ab; desshalb habe ich die Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt, wodurch nicht selten eine Ausscheidung des Productes (*A*) stattfindet. Die Hauptmenge desselben wird nach dem Abdampfen der Lösung zur Trockene und Auflösen des Rückstandes in Wasser als sandiges Krystallpulver abgeschieden.

Das Filtrat von dieser letzten Ausscheidung wird neuerdings zur Trockene gebracht, und nun kann der Salzmasse durch wiederholtes Extrahiren mit siedendem Alkohol ein zweites Product (*B*) entzogen werden, welches nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels krystallinisch hinterbleibt. In quantitativer Hinsicht erhält man aus 5 *g* Cinchomeronamid gegen 2·5 *g* des Productes (*A*) und ungefähr 2·0 *g* von (*B*).

Ich will mit der Beschreibung von (*B*) beginnen.

β-Amido-γ-Pyridincarbonsäure.

(*B*) stellt die salzsaure Verbindung dieses Körpers in unreinem Zustande dar. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure, eventuell unter Anwendung von Kohle, wird die Substanz beim langsamen Abdunsten in reinen, gutausgebildeten, farblosen Krystallen erhalten. Bei vorsichtigem Behandeln der verdünnten wässerigen Lösung mit Silberoxyd gelingt es, den Punkt zu treffen, bei welchem die Salzsäure in Form von Chlorsilber abgeschieden ist, ohne dass sich das Silbersalz der Amidosäure gebildet hat. Wird nun die Lösung vom Chlorsilber filtrirt und hierauf unter fortwährendem Umschütteln mit Silberoxyd, das allmälig eingetragen wird, behandelt, so scheidet sich ein nahezu weisses, schwerlösliches Salz ab. Die filtrirte, gut ausgewaschene Abscheidung wird in einer grösseren Quantität Wasser vertheilt und in der Kochhitze mit Schwefelwasserstoff zerlegt, da die freie Säure nur in der Siedehitze leicht löslich ist. Schon während des Abdampfens

scheidet sich aus der Flüssigkeit ein Haufwerk von gelblichweissen, glänzenden Krystallnadeln ab, die nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden. So dargestellt, bildet die β-Amido-γ-Pyridincarbonsäure ein Aggregat von dünnen, farblosen, krystallwasserfreien Prismen, die in kaltem Wasser kaum löslich sind; leichter lösen sie sich in siedendem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen im Röhrchen schwärzt sich die Substanz bei 240° und schmilzt endlich bei 280° C. unter lebhafter Gasentwicklung. Eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen weissen, krystallinisch werdenden, mit Kupferacetat beim Erwärmen einen dunkelblaugrünen, flockigen Niederschlag.

Die Verbrennung lieferte Zahlen, aus welchen die Formel

$$C_5H_3N \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$$

gerechnet wurde.

0·205 *g* Substanz gaben 0·3895 *g* Kohlensäure und 0·076 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	52·16	51·81
H	4·34	4·11

Die vorliegende Amidosäure gibt ein prächtig krystallisirtes **Salzsaures Salz,** welches direct durch wiederholtes Umkrystallisiren der Rohausscheidung (*B*) aus verdünnter Salzsäure erhalten werden kann oder auch dadurch, dass die reine Säure in einer im Verhältniss 1 : 3 verdünnten Salzsäure gelöst und allmälig über Schwefelsäure und Kalk abdunsten gelassen wird. Auf diese Weise scheiden sich aus der Lösung meist grosse (1·5 *cm* lange), monocline, farblose oder schwach gelblich gefärbte, lebhaft glänzende, durchsichtige Krystallspiesse ab,[1] die beim längeren Liegen opak werden. Herr

[1] Beim Abdunsten erhält man oft nur ganz kleine Kryställchen, die indess durch wiederholtes Auflösen und Abdunsten sich endlich in grössere Krystalle verwandeln lassen.

P. Dr. P. Heberdey hatte die Liebenswürdigkeit, die Substanz im mineralogischen Institute des Herrn Prof. A. Schrauf einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: monoclin.

$\eta = 83° 20'$.

Axenverhältnisse $a : b : c = 0{\cdot}6859 : 1 : 0{\cdot}8366$.

Vorkommende Formen: (001), ($\bar{1}$01), (110), (210), (010).

Wichtigste Winkel:

Indices	gemessen	gerechnet
010 : 110	55° 44′	55° 44′
010 : 210	70 38	70 40
001 : 110	84 30	84 30
110 : 210	14 58	14 56
$\bar{1}$01 : 110	52 02	52 07
$\bar{1}$01 : 210	48 28	48 28

Die Krystalle werden undurchsichtig an der Luft«.

Die salzsaure Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 238—240° C. Die Analyse dieser wasserfreien, bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab Werthe, aus welchen die Formel $C_5H_3N(NH_2)COOH+HCl$ abgeleitet werden konnte.

I. 0·2185 *g* Substanz gaben 0·3315 *g* Kohlensäure und 0·081 *g* Wasser.
II. 0·2445 *g* Substanz gaben 0·197 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	41·26	41·37	—
H	4·01	4·11	—
Cl	20·34	—	20·02

Salpetersaures Salz. Ich habe dasselbe erhalten, als ich die vorbesprochene salzsaure Verbindung mit Silbernitrat so lange versetzt habe, als Chlorsilber ausgeschieden wurde. Das Filtrat von diesem scheidet beim Concentriren ein sandiges Krystallpulver aus, das offenbar eine Doppelverbindung des

β-Amido-γ-Pyridincarbonsäuren-Silbers mit Silbernitrat darstellt, da beim Zersetzen dieses Productes mit Schwefelwasserstoff eine Lösung erhalten wurde, die bei entsprechender Concentration kleine, schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln abschied, welche bei 182—184° C. schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Lösung gibt mit Eisenvitriol eine intensive Salpetersäurereaction.

Die Analyse erwies, dass das Salz nach der Formel $C_6H_6N_2O_2+HNO_3$ zusammengesetzt ist.

I. 0·2505 *g* Substanz gaben 0·327 *g* Kohlensäure und 0·083 *g* Wasser.
II. 0·2015 *g* Substanz gaben 0·264 *g* Kohlensäure und 0·0615 *g* Wasser.
III. 0·1995 *g* Substanz lieferten bei 14° C. und 748·75 B. 35·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	35·81	35·59	35·73	—
H	3·48	3·68	3·39	—
N	20·89	—	—	20·55

Chloroplatinat. Diese prächtige Verbindung scheidet sich aus der verdünnten salzsauren Lösung der Amidosäure nach Zugabe von Platinchlorid bei sehr langsamem Abdunsten in grossen, triclinen Säulen ab. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich und zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Herr P. Dr. P. Heberdey war so gütig, auch diese Verbindung zu untersuchen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Krystalle säulenförmig; (100) und (010) gut entwickelt. Die Pyramidenflächen ausnahmslos stark gekrümmt; nach (001) sind sie gut spaltbar.

Krystallsystem: triclin.

$A = 74° 41'$.

$B = 81\ 43$

$C = 90\ 43$

$a : b : c = 1·8372 : 1 : 1·1258$.

Formen: (100), (010), (001), $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$.

Winkelwerthe:

100 : 001	74°	25′
100 : 010	87	02
$\bar{1}00 : \bar{1}\bar{1}1$	73	15
010 : 001	81	15
$0\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}1$	46	29.

Der gefundene Platin- und Chlorgehalt dieser krystallwasserfreien Verbindung steht mit den der Formel

$$2\,[C_6H_6N_2O_2 + HCl] + PtCl_4$$

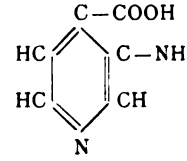
entsprechenden in guter Übereinstimmung.

I. 0·203 *g* Substanz gaben 0·0575 *g* Platin.
II. 0·1865 *g* Substanz gaben 0·233 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	28·35	28·32
Cl	31·08	31·01

Dass die in Rede stehende Verbindung als β-Amido-γ-Pyridincarbonsäure



zu betrachten ist, beweist der Umstand, dass aus derselben verhältnissmässig leicht durch Kohlensäureabspaltung β-Amidopyridin gewonnen werden kann.

Diese Abspaltung tritt sowohl beim Erhitzen der freien Amidosäure mit Essigsäure (der etwas Essigsäureanhydrid zugegeben war) bei 180°, als auch durch Erhitzen der Amidosäure über ihren Schmelzpunkt ein. Bei beiden Reactionen jedoch wird ein Theil der Substanz tiefgehend verändert, so dass in quantitativer Hinsicht schlechte Resultate erzielt werden. In fast theoretischer Ausbeute erhält man das β-Amidopyridin aus der salzsauren Amidosäure durch längere Behandlung bei 250°; dabei schmilzt die Substanz und färbt sich braun.

Wird die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser aufgelöst, so erhält man nach dem Entfärben und Abdampfen eine fast weisse, krystallinische Salzmasse. Diese wird nun nach dem Trocknen in ein kleines Retörtchen eingebracht und rasch destillirt. Das salzsaure Amidopyridin verflüchtigt sich und wird auf diese Art schnell rein erhalten. Nur ein minimaler Theil wird bei dieser Reinigung in Folge Zersetzung verloren.

Das so erhaltene salzsaure β-Amidopyridin zeigte nach dem neuerlichen Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 175°. Felix Pollak[1] gibt denselben auch zu 175° C. an. War schon durch diesen Schmelzpunkt die Identität meiner Substanz mit salzsaurem β-Amidopyridin als wahrscheinlich zu betrachten, so habe ich doch nicht verabsäumt, dieselbe durch die Untersuchungen des Gold- und Platindoppelsalz zu erhärten.

Goldsalz. Dasselbe wurde in der von Pollak angegebenen Weise hergestellt und ist durch seine hyazinthrothe Farbe besonders charakterisirt. Es zeigte den mit den Angaben Pollak's übereinstimmenden Schmelzpunkt von 218° C. und liefert bei der Analyse Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_5H_6N_2 + HCl + AuCl_3$ gerechneten völlig übereinstimmen.

Beim langsamen Verdunsten einer Lösung der Doppelverbindung in verdünnter Salzsäure bilden sich oft glänzende, dunkelgefärbte Krystallnadeln, deren Untersuchung Herr Dr. Heberdey mit folgendem Resultate vorgenommen hat:

»Die Krystalle aufgewachsen, säulenförmig bloss die Säulenflächen entwickelt, andere Flächen fehlen; eine Spaltbarkeit verläuft ungefähr senkrecht auf die Kanten der Säulenflächen, jedoch so unvollkommen, dass eine Messung nicht möglich war; da die Auslöschung parallel den Längskanten eine gerade ist, so scheint ein rhombisches Prisma vorzuliegen, und zwar $\infty P = 88° 30'$. Die Krystalle zeigen Absorptionsdichroismus; Schwingungen senkrecht zur Kante der Prismenzone werden fast vollkommen absorbirt, der Krystall erscheint schwarz. Sind die Schwingungen parallel zur Kante (110), so erscheint der Krystall lichtroth. Ein Axenaustritt konnte nicht beobachtet werden«.

---

[1] L. c.

0·245 *g* Substanz gaben 0·1105 *g* Gold und 0·321 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	45·35	45·10
Cl	32·74	32·49

Chloroplatinat. Wurde in kleinen, matten Krystallkörnern erhalten, die bei 225° C. unter Zersetzung schmelzen. Auch diese mit den betreffenden Angaben Pollak's übereinstimmenden Beobachtungen beweisen die Identität des Amidopyridins.

Die Analyse ergab:

I. 0·2055 *g* Substanz gaben 0·0665 *g* Platin.
II. 0·2085 *g* Substanz gaben 0·3015 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	32·50	32·36
Cl	35·68	35·89

Die β-Amido-γ-Pyridincarbonsäure, welche durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Cinchomeronamid gebildet wird, ist, wie ich gefunden habe, ein Zerfallsproduct der Substanz (*A*), die ich als

Cinchomeronazid

bezeichnet habe. Die Ausscheidungen (*A*), welche eine gelblichweisse Farbe besitzen und in den meisten Lösungsmitteln, wie Wasser, Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol etc. selbst in der Siedehitze nahezu unlöslich sind, werden nur von ziemlich concentrirter Salzsäure und Ammoniak leichter aufgenommen. Zur vollständigen Reinigung habe ich das Rohazid in concentrirter Salzsäure gelöst. Nach dem Abfiltriren und Einengen scheidet sich zunächst die salzsaure Verbindung ab, welche durch Behandlung mit Wasser vollständig in die Componenten zerlegt wird. Das aus dem salzsauren Salz mit Wasser abgeschiedene Azid ist völlig rein und bildet ein Aggregat von kleinen, glanzlosen Krystallnädelchen,

die selbst bei sehr hoher Temperatur nicht verändert werden. Auch bei 380° C. schmilzt die Verbindung noch nicht.

Die Analysen der zur Gewichtsconstanz getrockneten Proben ergaben Werthe, welche zur Formel $C_7H_5N_3O_2$ führten.

I. 0·2245 *g* Substanz gaben 0·422 *g* Kohlensäure und 0·064 *g* Wasser.
II. 0·1796 *g* Substanz lieferten bei 16° C. und 745·4 B. 41·0 *cm*³ feuchten Stickstoff.
III. 0·1550 *g* Substanz lieferten bei 16° C. und 746·8 B. 35·0 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	51·53	51·26	—	—
H	3·06	3·16	—	—
N	25·76	—	26·08	25·85

Die Bildung dieses Azids aus dem Cinchomeronamid könnte im Sinne der Gleichung

$$\underbrace{C_5H_3N\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}}_{\text{(Cinchomeronamid)}}+KOBr=KBr+H_2O+\underbrace{C_5H_3N\begin{cases}CONH\\|\\CONH\end{cases}}_{\text{(Cinchomeronazid)}}$$

erfolgt sein. Da jedoch die Möglichkeit vorlag, dass aus zwei Molekülen Cinchomeronamid eine Dipyridilverbindung durch die condensirende Wirkung des Sauerstoffs entstanden war, so schien es geboten, eine Moleculargewichtsbestimmung dieser neuen Substanz vorzunehmen. Dieser Bestimmung stellten sich anfänglich grosse Schwierigkeiten entgegen, da die gesammten Lösungsmittel, die zu Depressimeterbestimmungen verwendet werden, das Azid entweder gar nicht zu lösen vermochten oder zu geringe Quantitäten desselben aufnahmen (Phenol, Benzamid, Benzanilid etc. nehmen weniger als 1% der Verbindung auf). Nach einigem Suchen habe ich gefunden, dass geschmolzenes Resorcin ein ausreichendes Lösungsvermögen für diese Substanz besitzt. Da die Constante des Resorcins noch nicht bestimmt worden war, so wurde erst mit Hilfe von reinem

Acetanilid, Benzamid und Benzanilid die Ermittelung derselben vorgenommen.[1]

Die Werthe, welche ich bei der Moleculargewichtsbestimmung erhalten habe, finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

g Resorcin	*g* Substanz	*g* Substanz auf 100 *g* Lösungsmittel	Beobachtete Depression	K	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet
19·698	0·32	1·59	0·69[2]	68·02	157	163

Durch diese Depressimeterbestimmung ist der Nachweis erbracht, dass das erste Einwirkungsproduct des Kaliumhypobromits auf Cinchomeronamid nach der Formel

$$C_5H_3N \begin{cases} CO—NH \\ \quad | \\ CO—NH \end{cases}$$

wirklich zusammengesetzt ist.

Die Richtigkeit der gegebenen Formel wurde noch durch eine Reihe von Verbindungen bestätigt.

---

[1] Das verwendete Resorcin wurde durch wiederholtes Destilliren im Vacuum gereinigt und auf Schmelzpunkt 110° gebracht.

	g Lösungsmittel	*g* Substanz	*g* Substanz in 100 *g* Lösungsmittel	Moleculargewicht	Beobachtete Depression	K
Acetanilid ...	21·202	0·3225	1·49	135	0·775	70·2
Benzamid ...	18·5568	0·30	1·59	121	0·887	67·3
Benzanilid ...	23·6253	0·3873	1·61	197	0·544	66·56

Nach diesen Versuchen hat K für Resorcin den Mittelwerth = 68·02.

[2] Diesen Werth habe ich bei wiederholten Beobachtungen gefunden.

Salzsaures Salz. Wie schon früher angegeben, entsteht dasselbe beim Abdunsten einer Lösung des Cinchomeronazids in concentrirter Salzsäure. Dasselbe bildet schöne glänzende, farblose Krystallplättchen, welche selbst über 300° C. eine Veränderung nicht erfahren. Wasser, verdünnter Alkohol entziehen der Verbindung die Salzsäure und hinterlassen reines Azid. Die Verbindung enthält nur 1 Molekül Salzsäure.

Die Chlorbestimmung ergab einen Werth, der mit dem aus der Formel

$$C_5H_3N\begin{cases}CONH\\ \quad|\\ CONH\end{cases}+HCl$$

gerechneten Procentgehalt völlig übereinstimmt.

I. 0·205 *g* Substanz gaben 0·143 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	17·79	17·32

Chloroplatinat. Beim Vermischen einer heissen Lösung von Platinchlorid mit salzsaurem Cinchomeronazid scheiden sich kleine, gelbroth gefärbte Krystallnadeln ab, die nach dem Waschen mit Salzsäure rein erhalten werden. Die Verbindung zersetzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Die Analyse führt zur Formel:

$$2\left[C_5H_3N\begin{cases}CO-NH\\ \quad|\\ CO-NH\end{cases}+HCl\right]+PtCl_4.$$

I. 0·221 *g* Substanz gaben 0·058 *g* Platin.
II. 0·1655 *g* Substanz gaben 0·194 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt..... ...	26·42	26·24
Cl.....	28·96	29·09

Goldverbindung bildet feine, hellgelb gefärbte, glänzende Nadeln, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Salzsäure bei

Zugabe von Goldchlorid zu der Lösung des Azids in concentrirter Salzsäure sofort ausfallen. Nach entsprechender Reinigung zeigt das Salz den Schmelzpunkt 240—243° C., dabei findet vollständige Zersetzung statt.

Der Gold- und Chlorgehalt stimmt mit den von der Formel

$$C_5H_3N\begin{cases}CO-NH\\ \quad\ |\\ CO-NH\end{cases}+HCl+AuCl_3$$

geforderten überein.

I. 0·199 *g* Substanz gaben 0·0775 *g* Gold.
II. 0.1505 *g* Substanz gaben 0·1695 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	38·89	38·94
Cl.....	28·09	27·95

Das Cinchomeronazid gibt auch Metallverbindungen, welche jedoch keine einladenden Eigenschaften besitzen; so fällt aus der ammoniakalischen Lösung des Azids auf Zugabe von Silbernitrat ein weisser, gallertiger Niederschlag aus, der auch nach längerer Zeit nicht krystallinisch wird. Beim längeren Stehen im Lichte färbt sich die Verbindung dunkel und wird total zersetzt. Auf eine nähere Untersuchung derselben bin ich nicht eingegangen.

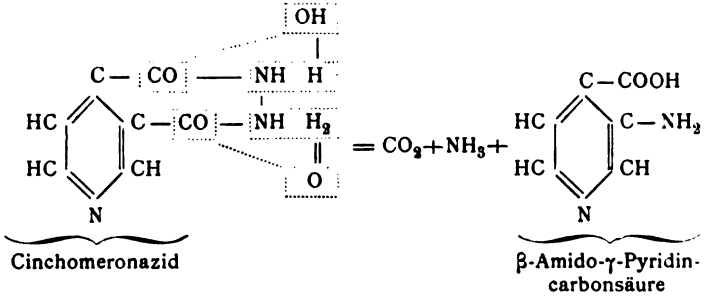
Das Cinchomeronazid lässt sich von Essigsäureanhydrid selbst bei Anwendung von Natriumacetat nicht acetyliren.

Die analytischen Resultate, sowie die gefundene Moleculargrösse erlauben wohl nur die Vorstellung, dass das Cinchomeronazid aus dem Cinchomeronamid durch Austritt (Oxydation) von H_2 entstanden und nach der angegebenen Formel zusammengesetzt ist. Von einer derartig constituirten Verbindung wäre zu erwarten, dass sie durch Säuren oder Alkalien gemäss der Gleichung

$$C_5H_3N\begin{cases}CO-NH\\ \quad\ |\\ CO-NH\end{cases}+2\,H_2O=C_5H_3N\begin{cases}COOH\\ \quad\ \\ COOH\end{cases}+N_2H_4$$

in Cinchomeronsäure und Hydrazin zerlegt werde. Die diesbezüglichen Versuche haben aber das Resultat ergeben, dass das Cinchomeronazid im Sinne der nachfolgenden Schemata gespalten wird und drei Zersetzungsproducte liefert.

I.

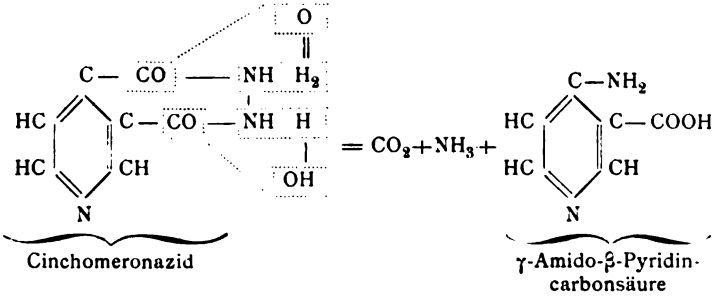


Cinchomeronazid — β-Amido-γ-Pyridincarbonsäure

Dabei würde also das in der β-Stellung befindliche NH durch Aufnahme von H_2 des einen Wassermoleküls Ammoniak bilden und der CO-Rest (β) durch den disponiblen Sauerstoff als Kohlensäure austreten, wobei gleichzeitig durch die Einwirkung des zweiten Wassermoleküles das COOH (γ) wieder hergestellt, und der anderseits gebildete NH_2-Rest sich im Momente der Kohlensäureabspaltung in β anlagern würde.

Durch den analogen Vorgang

II.



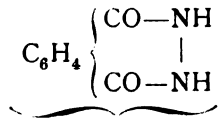
Cinchomeronazid — γ-Amido-β-Pyridincarbonsäure

der sich in veränderter Reihenfolge abspielt, kann die Bildung einer γ-Amido-β-Pyridincarbonsäure erfolgen.

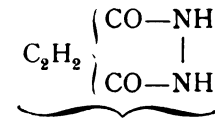
III. Endlich kann Cinchomeronsäure dadurch entstehen, dass das Azid Hydrazin abspaltet, welches bei der hohen Temperatur unter Bildung von N, H, NH_3 zerlegt wird. Ein derartiger Zerfall

des Hydrazinchlorhydrats ist von Curtius und Jay[1] thatsächlich festgestellt worden.

Die Zersetzungen, die das Cinchomeronazid erleidet, scheinen mir umsomehr ein Beweis für die Richtigkeit der gegebenen Constitution zu sein, als in jüngster Zeit von Foersterling[2] Hydrazide der Phtal- und Maleïnsäure beschrieben wurden, die durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtal- beziehungsweise Maleïnsäureanhydrid erhalten wurden, deren Constitution durch die Formeln



Phtalhydrazid



Maleïnhydrazid

auszudrücken ist. Diese beiden interessanten Körper sind durch ihre grosse Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien charakterisirt, durch welche eine Abspaltung von Hydrazin nicht mehr zu erzielen ist. Das Phtalhydrazid liefert nur bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure Phtalsäure; dabei wird das Hydrazin vollständig zersetzt.

Ganz dieselben Verhältnisse liegen beim Cinchomeronazid vor; auch dieses zerfällt nur bei der Einwirkung concentrirtester Salzsäure in hoher Temperatur (180—190° C.) und beweisen die Spaltungen, über die ich jetzt berichten will, die Gleichartigkeit der Constitution des Cinchomeronazids mit der des Phtal- und Maleïnhydrazids.

Bei der Zersetzung des Cinchomeronazids mit Salzsäure bildet sich vorweg β-Amido-γ-Pyridincarbonsäure in geringer Quantität γ-Amido-β-Pyridincarbonsäure, während Cinchomeronsäure in ganz untergeordneter Menge auftritt.

Über die Durchführung dieser Spaltungsversuche will ich nun kurz referiren.

Je 2 *g* des Cinchomeronazids werden mit circa 20 *cm*³ concentrirter Salzsäure auf 180—190° C. erhitzt. Unterbricht man die Einwirkung nach 3 Stunden, so ist die Röhre mit

---

[1] J. f. pr. Ch. [2], 39, 39.

[2] J. f. pr. Ch. [2], 51, 376.

glänzenden Krystallen erfüllt, welche aber als unverändertes salzsaures Azid sich zu erkennen gaben. Um eine vollständige Zersetzung zu erzielen, muss man so lange erhitzen, bis alles in Lösung gegangen ist und sich beim Erkalten der Röhre nichts mehr ausscheidet. Um diesen Punkt zu treffen, ist es nothwendig, das Erhitzen 6—9 Stunden fortzusetzen. Nach dieser Zeit ist der Röhreninhalt gelbbraun gefärbt und durch eine geringe Quantität humöser Producte getrübt. Beim Öffnen entweicht unter starkem Drucke Kohlensäure (leider habe ich den Nachweis von freiem Wasserstoff versäumt). Die Lösung wird zunächst mit Wasser verdünnt, abfiltrirt und abgedampft. Die rückbleibende Salzmasse in Wasser gelöst, mit Kohle entfärbt, liefert bei entsprechender Concentration zuerst eine schwer lösliche Ausscheidung (1). Das Filtrat gibt beim weiteren Abdunsten wohlausgebildete Krystalle (2). In den Mutterlaugen endlich hinterbleibt eine leicht lösliche Substanz (3).

Untersuchung von (1).

Nach wiederholtem Umkrystallisiren der Rohausscheidung (1), wodurch eine kleine Menge von (2) abgetrennt wird, erhält man endlich ein farbloses Krystallpulver, welches den Schmelzpunkt von 250° zeigte, als Cinchomeronsäure erkannt und durch die Verbrennung als solche identificirt werden konnte.

0·218 *g* Substanz gaben 0·3975 *g* Kohlensäure und 0·056 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	50·29	49·72
H	2·99	2·85

Ich erhielt bei der Spaltung von 15 *g* Cinchomeronazid circa 0·5 *g* reiner Säure.

Untersuchung von (2).

Durch öfteres Umkrystallisiren der Partie (2) aus verdünnter Salzsäure wurden gut ausgebildete, farblose Krystalle erhalten, deren Aussehen lebhaft an jenes der salzsauren

β-Amido-γ-Pyridincarbonsäure erinnert. Dass hier wirklich diese Verbindung vorliegt, geht aus der krystallographischen Untersuchung, die ich Herrn Dr. Heberdey verdanke, hervor.

»Vorhandene Flächen: (210), (010), ($\bar{1}$01), (110).

Gemessene Winkel		Gerechnet nach der I. Messung
$\bar{1}$01:010...	90°	90°
$\bar{1}$01:210...	44 54′	45 28′
210:010...	71 10	70 38
210:2$\bar{1}$0...	38 40	37 40
110:010...	55 44	55 45
110:210...	15 25	14 56

Die Substanz kann also mit der ersten als krystallographisch identisch bezeichnet werden«.

Überdies ist der Schmelzpunkt, der zu 240° C. gefunden wurde, sowie die Analyse weitere Beweise für die Identität.

Die Analyse ergab:

0·2065 *g* Substanz gaben 0·3105 *g* Kohlensäure und 0·073 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	41·26	41·00
H	4·01	3·92

Die β-Amido-γ-Pyridincarbonsäure ist unstreitig das Hauptproduct der Reaction; ich erhielt aus 15 *g* Azid 8 *g* reine Substanz.

Untersuchung von (3).

Dieser leicht lösliche Theil enthält ziemlich beträchtliche Mengen von Chlorammonium und noch etwas von der Verbindung (2). Die Menge dieser Partie war ziemlich gering, aus 15 *g* Azid circa 2 *g*. Durch systematisches Krystallisiren gelang es, sowohl den Salmiak, als auch das schwer lösliche (2) abzutrennen. Es wurde schliesslich eine farblose, aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehende Masse erhalten, die leicht löslich in Wasser ist und einen um 225° C. liegenden Schmelzpunkt besass.

Eine Analyse habe ich, um den Substanzvorrath nicht zu schmälern, unterlassen, und habe die vorliegende salzsaure Verbindung in der früher bei der Darstellung von β-Amidopyridin angegebenen Weise erst im Röhrchen auf circa 240 bis 250° C. erhitzt, wobei lebhafte Kohlensäureentwicklung zu beobachten war, dann das durch Umkrystallisiren der Schmelze erhaltene Salz der Destillation unterworfen.

Die salzsaure Verbindung des Zersetzungsproductes ist, sowie die des β-Amidopyridins flüchtig und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Salzsäure den Schmelzpunkt 240° C. (uncorr.) Die Verbindung ist in Wasser schwerer löslich als die des β-Amidopyridins und zeigt nicht die Zerfliesslichkeit, die diesem eigenthümlich ist. Ich habe die Gold- und Platindoppelverbindung untersucht und konnte dadurch den Nachweis erbringen, dass hier die salzsaure Verbindung des bisher noch nicht bekannten γ-Amidopyridin vorliegt.

Goldverbindung bildet hellgelb gefärbte Krystallnadeln, die sich beim Abdunsten der Lösung des salzsauren γ-Amidopyridins, die mit Goldchlorid versetzt war, abschieden. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure zeigt das Salz den Schmelzpunkt 195—200° C. und ist nicht nur durch die Farbe, sondern auch durch die grössere Löslichkeit von der Goldverbindung des β-Amidopyridins unterschieden.

Die Gold- und Chlorbestimmung ergab Werthe, welche mit der aus der Formel $C_5H_6N_2+HCl+AuCl_3$ übereinstimmen.

I. 0·209 *g* Substanz gaben 0·0945 *g* Gold.
II. 0·172 *g* Substanz gaben 0·2285 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	45·35	45·07
Cl.....	32·74	32·39

Chloroplatinat wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt und bildet nach entsprechender Reinigung hellgelbe, plättchenförmige Krystalle, die bei 190—200° C. unter Zersetzung schmelzen. Die Platinbestimmung ergab einen für die Formel $2(C_5H_6N_2+HCl)+PtCl_4$ stimmenden Werth.

0·0925 *g* Substanz gaben 0·0295 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	32·5	32·0

Nach den mitgetheilten Beobachtungen ist es wohl zweifellos, dass hier γ-Amidopyridin vorliegt und dass das leicht lösliche, bei der Spaltung des Azids mit Salzsäure entstehende Product (3) als γ-Amido-β-Pyridincarbonsäure anzusprechen ist, welches bei der Destillation das γ-Amidopyridin geliefert hat. Die mir zur Verfügung stehende Menge an salzsaurem γ-Amidopyridin war zu gering, um die Base in freiem Zustand herzustellen.

Die folgende Zusammenstellung soll die Differenzen der drei Amidopyridine besonders zum Ausdruck bringen.

	α-Amido-pyridin	β-Amido-pyridin	γ-Amido-pyridin
Chlorhydrat		175°	240°
Platinsalz	227—228° (231°)	225°	190—200°
Goldsalz		218°	195—200°

Ich habe mich auch bemüht, das bei der Zersetzung des mit Salzsäure behandelten Cinchomeronazids eventuell zu erhaltende Hydrazin nachzuweisen und habe zu wiederholten Malen versucht, durch Destillation des Reactionsproductes mit Alkalien das Hydrazin zu gewinnen, wie ich es auch nicht unterlassen habe, mit Hilfe von Benzaldehyd die Abscheidung desselben vorzunehmen. Niemals konnte ich aber bei diesen Versuchen zu einem positiven Resultat gelangen. Bei den Destillationsversuchen wurde stets Ammoniak erhalten.

Trotzdem das Hydrazin unter den Spaltungsproducten nicht aufgefunden wurde, wodurch freilich ein einwandfreier Beweis für die angegebene Constitution erbracht worden wäre, so ist, bezugnehmend auf die Arbeit von Foersterling und mit Rücksicht auf die Spaltungen, anzunehmen, dass bei Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Cinchomeronamid zunächst

das Azid entsteht, welches durch einen gleichzeitig anwesenden Überschuss an Kaliumhydroxyd zu β-Amido-γ-Pyridincarbonsäure abgebaut wird. Dass dies thatsächlich der Fall ist, beweisen die Versuche, die ich noch zum Schlusse erwähnen will.

II. Versuchsreihe.

Lässt man auf 2 *g* Cinchomeronamid eine Lösung von Kaliumhypobromit (2 *g* Br. und 1·7 *g* 80% KOH in 100 cm^3 Wasser), in welcher kein überschüssiges Ätzkali vorhanden ist, einwirken, so entsteht in guter Ausbeute Cinchomeronazid. β-Amido-γ-Pyridincarbonsäure konnte dabei nicht aufgefunden werden.

Wird aber dem Kaliumhypobromit eine grössere Menge Kali beigegeben, so vollendet sich die Reaction rascher, dabei wird neben dem Azid aber die Amidosäure in umso grösserer Quantität erhalten, als der Kaliüberschuss betragen hat. Bei Anwendung einer Kalimenge, die zehnmal so gross als das theoretische Erforderniss war, wird gar kein Azid mehr erhalten, die gesammte Menge desselben wird zu Amidosäure verwandelt.

Auffallenderweise entsteht bei Anwendung von Natrium- statt Kaliumhydroxyd, auch dann, wenn man nur die berechnete Menge desselben anwendet, nur die Amidosäure.

Bei all den mitgetheilten Versuchen wurde trotz der mannigfachsten Variationen aus dem Cinchomeronamid ein Diamidopyridin niemals erhalten und ich muss es als dahingestellt sein lassen, ob diese Verbindung überhaupt aus dem Cinchomeronamid durch die Hoffmann'sche Reaction direct zu erzielen ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte sich durch den Abbau der Amidopyridincarbonsäureamide mit Kaliumhypobromit die Gewinnung der Diamidopyridine realisiren lassen.

Zum Schlusse erachte ich es als angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Weidel, für seine mir im Laufe der Arbeit zu Theil gewordene Unterstützung meinen ergebensten Dank hiemit auszudrücken.

Über die Bildung von Thiazolderivaten aus Harnsäure

von

H. Weidel und **L. Niemiłowicz.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

So umfassend die verschiedenartigen Spaltungsproducte der Harnsäure bearbeitet wurden, so wenig umfangreich sind die Untersuchungen über die Thioderivate dieser Körperclasse, und keine der bisher bekannt gewordenen Verbindungen dieser Art ist aus Harnsäure direct hergestellt worden. Die Bildung derselben wurde entweder aus Sulfopseudoharnsäure, oder durch Condensation von Thioharnstoff mit Malonsäureacetessigester etc. bewerkstelligt.

So hat beispielsweise Nencki,[1] der die Sulfopseudoharnsäure ($C_5H_4N_4SO_3$) zuerst durch die Einwirkung von Thioharnstoff auf Alloxen bei Gegenwart von Schwefeldioxyd darstellte, gezeigt, dass dieselbe durch Einwirkung von Alkalien unter Abspaltung von Harnstoff Thiodialursäure ($C_4H_4N_2SO_3$) liefert, ferner dass concentrirte Schwefelsäure die Thiopseudoharnsäure in Urosulfinsäure ($C_5H_4N_4SO_2$) verwandelt. Mulder[2] und Trzciński[3] haben dann später die Thiopseudoharnsäure aus Chlor-, beziehungsweise Bibrombabitursäure mittelst Sulfoharnstoff dargestellt. Trzciński[4] hat auch die bei der Einwirkung von Rhodanammonium auf Bibrombarbitursäure

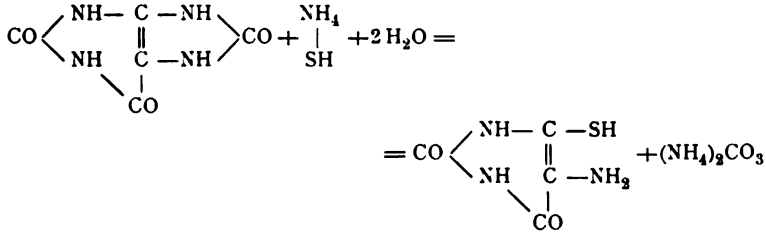
[1] Berl. Ber., 4, 723; 5, 452.
[2] Berl. Ber., 12, 2310.
[3] Berl. Ber., 16, 1057.
[4] Berl. Ber., 16, 1859.

entstehende Rhodanbarbitursäure in Thiodialursäure übergeführt. Endlich wurde von Nencki und Sieber[1] durch Condensation von Thioharnstoff und Bibrombrenztraubensäure die Sulfurinursäure ($C_4H_4N_2SO_2$) erhalten, welche wohl mit der von A. Michael[2] aus Thioharnstoff und Malonsäureester dargestellten Thiobarbitursäure identisch sein dürfte.

Die sämmtlichen hier aufgezählten Verbindungen sind als Thioureïde zu betrachten, zumal zu ihrer Bildung Thioharnstoff verwendet wurde, und enthalten den Schwefel, da ja eine Wanderung desselben ausgeschlossen erscheint, im Harnstoffrest.

Wir haben nun Versuche angestellt, die Harnsäure unter gleichzeitiger Einführung von Schwefel abzubauen, um so zu neuen Thioderivaten, welche den Schwefel am Kohlenstoff des C_3-Restes der Harnsäure gebunden enthalten zu, gelangen.

Eine derartige Spaltung der Harnsäure, bei welcher S angelagert wird, vollzieht sich, wie wir gefunden haben, in ausserordentlich einfacher und quantitativer Weise, wenn Schwefelammonium bei hoher Temperatur auf Harnsäure einwirkt. Dabei wird unter Abspaltung von Harnstoff, respective Ammoniumcarbonat ein nach der Formel $C_4H_5N_3SO_2$ zusammengesetztes Thioproduct gebildet. Die Bildung dieser Verbindung aus Harnsäure erfolgt im Sinne des folgenden Schemas:



Demnach wäre die Verbindung als (1) Sulfhydril- (2) Aminouracyl zu bezeichnen.[3] Für diese Auffassung spricht der

[1] Journ. für praktische Chemie, [2], 25, 72.

[2] Journ. für praktische Chemie, [2], 35, 456.

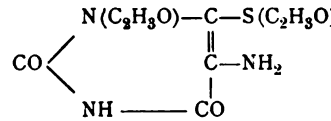
[3] Um die verschiedenen Uracylderivate benennen zu können, schlagen wir vor, den Uracylring in folgender Weise zu bezeichnen:

Umstand, dass dieselbe als einbasische Säure auftritt und bei der Behandlung mit Brom in der Art, wie dies Berend und Rosen[1] beim Amidouracyl durchgeführt haben, unter Abspaltung von Bromammonium und Schwefelsäure Uramil, Isobabitursäure und andere Zersetzungsproducte liefert.

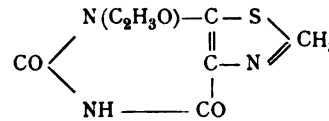
Die Substanz spaltet den Schwefel bei Behandlung mit Metalloxyden ziemlich leicht ab und man könnte deshalb vermuthen, dass hier auch ein Derivat des Thioharnstoffes vorliegt, zumal solche Verbindungen Schwefel bekanntlich leicht abspalten. Dass dies aber nicht der Fall ist, beweist die Umsetzung, welche das 3-Sulfhydryl-2-Amidouracyl durch Essigsäureanhydrid erfährt, wobei sich im Sinne der Gleichung

$$C_4H_5N_3SO_2+2\begin{matrix}CH_3—CO\\CH_3—CO\end{matrix}\!\!>O = C_8H_7N_3SO_3+2\,C_2H_4O_2+H_2O$$

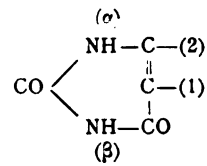
ein Acetylproduct bildet, welches, wie die Versuche gezeigt haben, nur einen abspaltbaren Acetylrest enthält. Es hat sich hiebei offenbar zunächst ein Acetylproduct



intermediär gebildet, welches unter Austritt von Wasser zu der nach der Formel



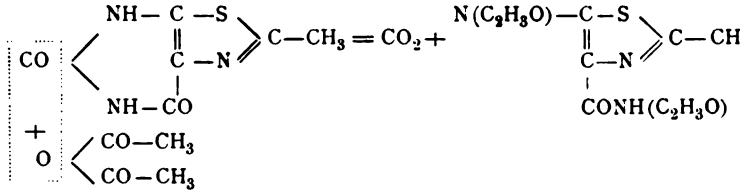
constituirten Thiazolverbindung condensirt wird.



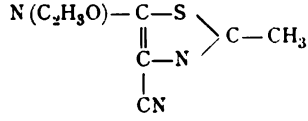
[1] Ann. d. Chem. u. Pharm., 251, 242.

Diese Verbindung wäre als das Acetylproduct eines μ-Methyl-β-Oxythiazol-α-Carbonsäureureïds zu betrachten. Sie spaltet bei Behandlung mit Wasser oder mit Alkalien ein Molekül Essigsäure ab und liefert das nach der Formel $C_6H_5N_3SO_2$ zusammengesetzte μ-Methyl-β-Oxythiazol-α-Carbonsäureureïd. Dieses wird weder bei der Behandlung mit concentrirter Kalilösung in hoher Temperatur, noch bei der Einwirkung eines Gemisches von Kaliumhydroxyd und Bleioxyd zersetzt; es spaltet dabei keinen Schwefel ab, nur durch concentrirte Mineralsäuren, wie Salzsäure oder durch Oxydationsmittel wird die Substanz unter Abgabe von Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelsäure zersetzt — eine Eigenschaft, die bekanntlich den Thiazolcarbonsäurederivaten ebenfalls zukommt.

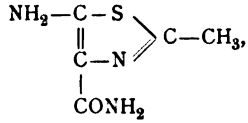
Für die Richtigkeit der gegebenen Anschauung beweisend ist das Verhalten des erwähnten Ureïds gegen Essigsäureanhydrid. Wird dieses Reagens bei Gegenwart von essigsaurem Natron durch längere Zeit einwirken gelassen, so tritt Kohlensäureentwicklung ein und wird conform dem folgenden Schema



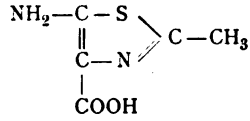
das Acetylproduct des μ-Methyl-β-Amidothiazol-α-Carbonsäure-Amids gebildet, welches sehr leicht unter Austritt von Essigsäure in



μ-Methyl-β-Amidothiazol-α-Carbonsäurenitril übergeht. Diese Verbindung ist ausserordentlich beständig, verändert sich selbst bei anhaltender Einwirkung von Alkalien nicht; Säuren dagegen verwandeln dieses Nitril unter Aufnahme von Wasserstoff in μ-Methyl-β-Amidothiazol-α-Carbonsäureamid.



wobei ein kleiner Theil der Substanz unter Abgabe von Schwefelwasserstoff eine totale Zersetzung erfährt. Auch das Säureamid ist durch grosse Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet und es gelingt nur durch schmelzendes Kali die Umwandlung desselben in die



μ-Methyl-β-Amidothiazol-α-Carbonsäure herbeizuführen. Diese Säure liefert endlich ein basisches Product, welches aller Wahrscheinlichkeit nach als μ-Methyl-β-Amidothiazol zu betrachten ist.

Nach diesen Mittheilungen wollen wir nun die einzelnen Versuche beschreiben, durch welche die angeführten Umsetzungen herbeizuführen sind.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Harnsäure.

Erhitzt man man je 2·5 *g* reine Harnsäure mit 15 *cm*³ Schwefelammonium[1] während 4 Stunden auf 185° C, so hat sich eine prächtig krystallisirte goldgelb gefärbte Substanz gebildet, die in der Flüssigkeit, welche eine dunkelgelbe Farbe angenommen hat, vertheilt ist. Druck ist in dem Rohre nach dem Abkühlen nicht bemerkbar.[2]

Die Röhren werden, sowie alle Harnsäure in das krystallinische Product (*A*) verwandelt ist, entleert. Das Nachwaschen nimmt man zweckmässig mit Alkohol vor. (*A*) wird von der gelb gefärbten nunmehr Alkohol enthaltenden Lösung

[1] Dasselbe wurde aus käuflichem Ammoniak (29%) dargestellt, wovon zwei Drittel mit Schwefelwasserstoff übersättigt und nach erfolgter Sättigung mit dem letzten Drittel vermischt wurden.

[2] Obzwar nach dem Erkalten im Rohr kein Druck zu beobachten war, so wird doch während des Erhitzens ein grosser Theil der Röhren zersprengt, da offenbar das entstandene kohlensaure Ammon das Glas sehr heftig angreift; deshalb kann man auch nicht grössere Mengen von Harnsäure auf einmal in Verwendung ziehen.

(*B*) durch rasches Absaugen und Auswaschen mit Alkohol getrennt. Die Krystallmasse ist ziemlich leicht zersetzlich und muss sofort aufgearbeitet werden. Zu diesem Ende wird sie in ammoniakhältigem Wasser in der Hitze gelöst, mit Thierkohle entfärbt, dabei ist es vortheilhaft den Zutritt der Luft durch Einleiten von Kohlensäure zu verhindern. Nach ungefähr einer Stunde wird filtrirt und die Lösung, die nunmehr eine lichtgelbe Farbe besitzt, lässt man in verdünnter Essigsäure einfliessen. Dadurch fällt eine fast weisse, sehr schwer lösliche krystallinische Masse aus. Dieselbe besteht aus einem Aggregat von feinen prismatischen Krystallnadeln, die zu ihrer völligen Reinigung nochmals in Ammoniak gelöst und wieder mit Essigsäure gefällt werden.

Diese Substanz, die, wie wir anfangs erwähnten, als (1)-Sulfhydril-2-Amidouracyl zu bezeichnen ist, ist in Wasser ausserordentlich schwierig löslich; Alkohol, sowie die anderen gebräuchlichen Lösungsmittel vermögen sie nicht aufzunehmen. Leicht gelöst wird sie nur von Ammoniak und von concentrirter Salzsäure. Aus letzteren Lösungsmitteln waren wir im Stande ganz reine Substanz zu gewinnen und haben dieselbe beim Umkrystallisiren in völlig weissen Krystallen erhalten, die als zugespitzte monokline Prismen erscheinen. Nach dieser Bereitungsweise haben wir aus 100 *g* Harnsäure 75 *g* reines Thioproduct erhalten, welche Menge einer circa 80procentigen Ausbeute entspricht. Die Verbindung wird beim längeren Kochen mit Wasser theilweise unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Eine alkalische Lösung scheidet bei Zugabe von Bleioxyd oder Quecksilberoxyd beim Erwärmen sofort Schwefelblei, beziehungsweise Schwefelquecksilber ab. Beim Erhitzen verändert sich die Substanz erst bei sehr hoher Temperatur. Um 250° C beginnt sie sich schwach röthlich zu färben und wird dann allmälig dunkelbraun, ein Schmelzen findet selbst weit über 300° C. nicht statt. Die Substanz ist krystallwasserfrei und gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

I. 0·3977 *g* Substanz gaben 0·4329 *g* Kohlensäure und 0·1130 *g* Wasser.
II. 0·3505 *g* Substanz gaben 0·3826 *g* Kohlensäure und 0·1003 *g* Wasser.
III. 0·4672 *g* Substanz gaben 0·6736 *g* schwefelsaures Baryum.
IV. 0·3805 *g* Substanz gaben 0·5543 *g* schwefelsaures Baryum.

V. 0·1937 *g* Substanz gaben 44·0 *cm*³ Stickstoff bei 751·2 *mm*, 18° C.
VI. 0·2021 *g* Substanz gaben 49·8 *cm*³ Stickstoff bei 746 *mm*, 21° C.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI
C	29·61	29·77	—	—	—	—
H	3·15	3·17	—	—	—	—
S	—	—	19·65	20·02	—	—
N	—	—	—	—	25·93	26·24

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel $C_4H_5N_3SO_2$, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	30·18	29·69
H	3·14	3·16
S	20·12	19·83
N	26·41	26·08

Das Thioproduct wird bei längerem Erhitzen der salzsauren Lösung unter Bildung von Schwefelwasserstoff theilweise zersetzt. Ein vollständiger Zerfall, bei welchem Chlorammonium und Schwefelwasserstoff entsteht, erfolgt bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure. Dabei wird auch eine zerfliessliche stickstoffhältige Säure gebildet, die eine blauviolette Eisenreaction gibt. Die Reindarstellung dieses Körpers ist uns vorläufig nicht gelungen.

Die angegebene Formel des Einwirkungsproductes von Schwefelammonium auf Harnsäure haben wir auch durch Untersuchung des Ammonsalzes controlirt.

Ammonsalz. Wird der in Wasser vertheilten, völlig gereinigten Substanz Ammoniak so lange zugegeben, dass bei der Temperatur von circa 60—70° Lösung eintritt, so findet beim allmäligen Abdunsten der sofort ins Vacuum gestellten Flüssigkeit die Abscheidung von farblosen oder äusserst schwach gelblich gefärbten, grossen, anscheinend monoklinen Krystallblättchen statt. Dieselben sind nicht sehr beständig und müssen daher nach dem Absaugen rasch getrocknet werden. Die so gewonnene Verbindung ist identisch mit dem zuerst erhaltenen Einwirkungsproduct des Schwefelammoniums auf Harnsäure. Das Ammoniumsalz ist krystallwasserfrei und ver-

liert bei Temperaturen um 100° C. bereits das Ammoniak. Für die Bestimmung desselben haben wir die Substanz über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht. Der Werth, den wir gefunden haben, beweist die einbasische Natur der Verbindung.

0·4043 *g* Substanz gaben bei der Destillation mit verdünnter Kalilauge 0·0403 *g* Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_5N_3SO_2—NH_3$
NH_3	9·96	9·66

Andere Metallverbindungen haben wir nicht untersucht, zumal dieselben ausserordentlich zersetzlich sind und schon nach kurzer Zeit Verfärbung erleiden.

Die mit *(B)* bezeichneten alkoholhältigen Filtrate haben wir im Vacuum abdestillirt. Dabei verflüchtigen sich grosse Mengen von Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat, welche im Kühlrohr krystallinisch erstarren. Der Destillationsrückstand bildet eine amorphe, braungelb gefärbte Masse, welche in Wasser leicht löslich ist. Nach dem Entfärben scheiden diese Lösungen beim Abdunsten galeertige Massen ab, aus welchen wir charakterisirbare Producte vorläufig nicht herstellen konnten. Harnstoff war in den Massen nicht nachweisbar.

Einwirkung von Brom.

Je 5 *g* der Sulfhydrilaminouracyl, welche in circa 30 cm^3 Wasser vertheilt sind, lösen sich beim langsamen Eintropfen von Brom allmälig auf. Dabei findet starke Erwärmung statt, und deswegen ist es nothwendig, die Einwirkung unter Abkühlung vorzunehmen. Die angegebene Menge braucht circa 20 *g* Brom, um vollständig gelöst zu werden. Die etwas concentrirte Flüssigkeit scheidet nach kurzer Zeit eine orangegelb gefärbte, mikrokrystallinische Verbindung *(a)* aus, die in Wasser nahezu unlöslich ist. Die Mutterlauge von dieser Ausscheidung, welche grosse Mengen von Bromwasserstoff, Bromammonium und freier Schwefelsäure enthält, liefert beim weiteren Concentriren eine reichliche Abscheidung krystallinischer Producte *(b)*. Um diese nun vom Bromammonium zu befreien, wird das Ganze mit verdünntem Alkohol (1:1) behandelt. Dabei hinterbleibt

eine gelblichweisse, krystallinische, bromfreie Masse, welche von kaltem Wasser kaum, etwas leichter von siedendem gelöst wird. Aus dieser Lösung scheiden sich weisse Krystallkrusten ab.

Die Mutterlaugen von *b* liefern nach dem Abdampfen eine bedeutende Quantität einer zähen, braungelb gefärbten Masse, aus welcher Aceton eine gut krystallisirende Substanz extrahirt. Die Menge derselben war jedoch zu gering, um eine Untersuchung auszuführen.

Die Ausscheidungen *(a)* und *(b)* sind schwefelfrei. *(b)* enthält überdies auch kein Brom und ist als Uramyl anzusprechen, obwohl es zum Theil ein abweichendes Verhalten von dieser Verbindung zeigt. Während das Uramyl in seidenglänzenden Kryställchen sich abscheidet, konnten wir nur Krusten erhalten, die beim Liegen an der Luft, namentlich in feuchtem Zustand, sich bald roth färbten. Mit Salpetersäure mehrmals eingedampft, hinterbleibt ein Rückstand, der sich mit Ammoniak roth färbt. Abweichend vom Verhalten des Uramyls ist unsere Substanz gegen Ammoniak und Quecksilberoxyd. Uramyl gibt bekanntlich beim Erwärmen mit diesen Reagentien Murexid, während unsere Verbindung hiebei nur schwach rosenroth gefärbt wird. Die Verbrennung ergab jedoch Zahlen, welche mit jenen, die aus der Formel des Uramyls berechnet sind, in völliger Übereinstimmung stehen.

0·2948 *g* Substanz gaben 0·3628 *g* Kohlensäure und 0·087 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_4H_5N_3O_3$
C	33·56	33·56
H	3·38	3·49

Trotz der angegebenen Differenz glauben wir, die beschriebene Verbindung doch als Uramyl bezeichnen zu dürfen, umsomehr, als die Ausscheidung *(a)* ihren Eigenschaften und Reactionsverhältnissen nach identisch ist mit der von Mulder[1] beschriebenen Bromaminobabitursäure (Bromuramyl). Das Product *(a)* dürfte aus dem zuerst gebildeten Uramyl durch weitere

[1] Berl. Ber., 14, 1060.

Einwirkung von Brom entstanden sein. Das Product *(a)* ist, wie schon bemerkt, von orangegelber Farbe, löst sich in Wasser kaum auf und wird beim Erwärmen total zersetzt. Die hiebei entstehende Lösung zeigt ziemlich starke Fluorescenz — eine Eigenschaft, die mit der Beschreibung, die Mulder von seiner Bromverbindung gibt, vollkommen übereinstimmt. Die Brombestimmung ergab einen Werth, der auf die Formel $C_4H_4BrN_2O_3$ hinweist.

0·2482 *g* Substanz gaben 0·2091 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_4BrN_3O_3$
Br	35·84	36·03

Der Zerfall des Sulfhydrilaminouracyls mit Brom bei Gegenwart von Wasser ist ein ziemlich complexer Vorgang, da eine Reihe von Substanzen entstehen, auch ist die Menge des verwendeten Broms von Einfluss auf den Verlauf der Reaction, denn gelegentlich erhält man statt des Uramyls oder neben sehr geringen Quantitäten desselben eine mit Isobarbitursäure entschieden identische Verbindung. Im besten Falle erhielten wir aus 5 *g* Thioproduct 0·9 *g* Uramyl. Die Bildung des Uramyls liefert jedoch einen Beweis dafür, dass bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Harnsäure die Harnstoffgruppe, welche mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen des C_3-Restes in Verbindung steht, abgespalten wird und dass die NH_2-Gruppe im Zersetzungsproduct mit dem mittelständigen C in Verbindung steht. Diese Thatsache ist auch mit den weiteren Beobachtungen im Einklang.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Das Sulfhydrilaminouracyl löst sich beim Kochen mit einer grösseren Quantität Essigsäureanhydrid allmälig auf. Am zweckmässigsten ist es, einen Theil der Substanz mit beiläufig der dreissig- bis fünfzigfachen Quantität Anhydrid zu vermischen und durch zwei bis drei Stunden im Sieden zu erhalten. Dabei löst sich der grösste Theil der Verbindung. Beim Abkühlen scheidet sich eine mässig gelb gefärbte, krystallisirte

Masse ab, die zumeist aus schwach glänzenden, rosettenförmig angeordneten, zu Krusten verwachsenen Krystallen besteht. Die Ausscheidung wird abgesaugt; die Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids noch eine kleine Quantität der Substanz. Eine Reinigung derselben kann nur durch öfteres Umkrystallisiren aus Essigsäureanhydrid erzielt werden, da andere Lösungsmittel eine theilweise Veränderung herbeiführen. Die nach diesen Verfahren gewonnene Verbindung bildet nach dem Trocknen im Vacuum ein Haufwerk von lockeren farblosen Krystallblättchen, welche einen intensiv süssen, hinterher schwach bitteren Geschmack besitzen. Die Substanz ist in siedendem Wasser, Amylalkohol, Essigsäure löslich, erleidet aber dadurch partielle Zersetzung. Unlöslich ist sie in Chloroform. Bei hoher Temperatur sublimirt ein kleiner Theil der Substanz, bei weitem die grössere Menge schmilzt und zersetzt sich total. Der Schmelzpunkt liegt weit über 300°. Die Analyse der bei 120° zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·3041 *g* Substanz gaben 0·4715 *g* Kohlensäure und 0·0814 *g* Wasser.
II. 0·2113 *g* Substanz gaben 35·5 *cm*³ Stickstoff bei 21° C. und 748·1 *mm*.
III. 0·4534 *g* Substanz gaben 0·4594 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C	42·28	—	—
H	2·97	—	—
N	—	18·82	—
S	—	—	13·91

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel $C_8H_7N_3SO_2$, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	$C_8H_7N_3SO_2$	
C	42·66	42·28
H	3·11	2·97
N	18·66	18·82
S	14·22	13·91

Diese Resultate zeigen, dass die Bildung dieser Verbindung aus Sulfhydrilaminouracyl im Sinne der Gleichung

$$C_4H_5N_3SO_2+2\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>O = C_8H_7N_3SO_3+2\,C_2H_4O_2+H_2O$$

vor sich geht.

Von den beiden eingetretenen Acetylresten kann jedoch, wie eine directe Acetylbestimmung zeigt, nur einer mehr abgespalten werden.

0·4252 *g* Substanz gaben 0·1091 *g* Essigsäure.

In 100 Theilen:

		$\overbrace{\quad\quad}^{C_2H_3O}$
C_2H_3O	18·40	19·11

Der Austritt des Acetylrestes als Essigsäure erfolgt schon bei der Einwirkung von Wasser, rascher vollzieht er sich jedoch durch verdünnte Alkalien. Der zweite in Reaction getretene Essigsäurerest kann weder durch verdünnte, noch durch concentrirte Kalilauge erzielt werden, selbst dann nicht, wenn man hohen Druck und hohe Temperatur in Anwendung bringt. Daraus lässt sich folgern, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid nicht nur Acetylirung, sondern auch Condensation stattgefunden hat.

Behandelt man das beschriebene Acetylproduct mit Wasser, so krystallisirt aus der Lösung eine neue Verbindung, die wir als

μ-Methyl-β-Oxythiazol-α-Carbonsäureureïd

bezeichnet haben. Dieselbe bildet eine aus feinen glänzenden Krystallnadeln bestehende lockere Masse, die aus der siedend heissen Lösung des Acetylproductes sich beim Abkühlen ausscheidet. Da aber die Wasserquantitäten, die zur Lösung des Acetylproductes erforderlich sind (1 Theil desselben braucht circa 200 Theile Wasser), zu gross sind, so ist es zweckmässiger, das in siedendem Wasser vertheilte Product durch Zugabe von Ammoniak zu lösen. Falls die Lösung gefärbt ist, behandelt man mit Thierkohle. Nach dem Ansäuern des Filtrats mit verdünnter Salzsäure fällt das Ureïd in kleinen, völlig

farblosen, verfilzten Kryställchen aus. Die Verbindung ist kaum löslich in Alkohol, Essigäther, Chloroform etc. Sie wird aber von verdünnten Alkalien und auch von Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, aufgelöst. Beim Erhitzen verändert sich die Substanz erst in sehr hoher Temperatur. Dabei sublimirt ein kleiner Theil unverändert, die Hauptmenge färbt sich dunkel und zersetzt sich ohne zu schmelzen. Die Analyse der bei 100° zur Constanz gebrachten Substanz ergab:

I. 0·3552 *g* Substanz ergaben 0·5086 *g* Kohlensäure und 0·0930 *g* Wasser.
II. 0·3445 *g* Substanz ergaben 0·4944 *g* Kohlensäure und 0·0814 *g* Wasser.
III. 0·2039 *g* Substanz ergaben 42·1 *cm*³ Stickstoff bei 19° C. und 741·7 *mm*.
IV. 0·4743 *g* Substanz ergaben 0·6054 *g* Bariumsulfat.
V. 0·2613 *g* Substanz ergaben 0·3283 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C	39·05	39·13	—	—	—
H	2·91	2·75	—	—	—
N	—	—	22·76	—	—
S	—	—	—	17·53	17·15

Die Formel $C_6H_5N_3SO_2$, welche aus diesen Daten gerechnet wurde, verlangt:

	$C_6H_5N_3SO_2$	Gefunden im Mittel
C	39·34	39·09
H	2·73	2·83
N	22·95	22·76
S	17·48	17·38

Die Entstehung dieser Verbindung aus dem Acetylproduct lässt sich durch die Gleichung

$$C_8H_7N_3SO_3 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_6H_5N_3SO_2$$

zum Ausdrucke bringen und erfolgt in nahezu theoretischer Ausbeute.

Die Richtigkeit der gegebenen Formel haben wir durch Bestimmung des Moleculargewichtes mittelst des Depressimeters controlirt. Da das Ureïd in Phenol, Essigsäure nur wenig löslich ist, so wurde Resorcin als Lösungsmittel verwendet. Die Bestimmungen ergaben:

Gramm Resorcin	Gramm Substanz	Gramm Substanz auf 100 Lösungsmittel	Beobachtete Depression	K	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet
28·8367	0·3751	1·3007	0·525	68·02[1]	168·9	183
28·8367	0·4878	1·6930	0·695	68·02	166·1	183

Weiters haben wir eine Anzahl von Salzen dieser einbasisch auftretenden Verbindung näher untersucht.

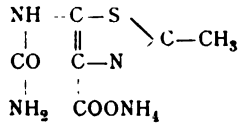
Ammoniumverbindung. Das Ureïd löst sich in verdünntem Ammoniak bei mässigem Erwärmen ziemlich leicht auf. Beim Abkühlen dieser völlig farblosen, etwas freies Ammoniak enthaltenden Lösung über Schwefelsäure scheidet sich das Ammonsalz in haarförmigen Nadeln ab, die nach dem Trocknen ein lockeres Haufwerk glanzloser Kryställchen darstellen. Die Verbindung ist in kaltem Wasser nicht allzuleicht löslich; sie ist sehr zersetzlich, denn schon beim Stehen im Vacuum gibt sie einen Theil des Ammoniaks wieder ab. Vollständige Verflüchtigung desselben tritt bei Temperaturen zwischen 100 und 110° C. ein. Für die Ammoniakbestimmung wurde die Verbindung über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht.

0·4959 *g* Substanz lieferten, mit KOH destillirt, 0·03944 *g* Ammoniak.

In 100 Theilen:

NH_3 ..... 7·95.

Dieser Ammoniakgehalt würde auf die Formel $C_6H_5N_3SO_2 + NH_4OH$ stimmen. Demgemäss müsste die Bildung des Ammonsalzes in analoger Weise, wie bei anderen Harnsäurederivaten erfolgen und wäre demselben die Formel



[1] Blumenfeld, Monatshefte für Chemie, 1895.

zuzuschreiben. Mit dieser Formel in Übereinstimmung steht der gefundene Ammongehalt (berechnet 7·79) und der Gewichtsverlust, welchen das Salz beim Erhitzen auf 110° C. erfährt.

0·2075 *g* Substanz verloren bei 110°, 0·0344 *g* Wasser und Ammoniak.

In 100 Theilen:

		Berechnet H_2O+NH_3
NH_3+H_2O	16·57	16·05

Natriumverbindung. Eine abgewogene Quantität des Ureïds wurde in Wasser vertheilt und hierauf die für 1 Na entsprechende Menge einer aus metallischem Natrium bereiteten Natronlösung eingetragen. Dabei löst sich die Substanz auf und die farblose Flüssigkeit scheidet nach erfolgtem Concentriren prächtig glänzende, farblose Krystallnadeln ab, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Dieses wasserhältige Salz verwittert sehr rasch. Die Analyse der wiederholt umkrystallisirten Verbindung ergab Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_6H_6NaN_3SO_3$ gerechneten vollkommen übereinstimmten.

I. 0·3855 *g* Substanz gaben 0·1141 *g* Natriumsulfat.
II. 0·2391 *g* Substanz gaben 0·2198 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Na	9·59	—	10·31
S	—	14·42	14·39

Die Krystallwasserbestimmung zeigt, dass die Natriumverbindung 2 Moleküle Wasser enthält.

0·4478 *g* Substanz verloren bei 100° C., 0·0623 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	13·91	13·89

Bariumsalz. Dasselbe bildet ein weisses, glanzloses, mikrokrystallinisches Pulver, welches beim Vermischen einer

siedend heissen Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbarium abgeschieden wird. Es ist selbst in kochendem Wasser nur in unbedeutenden Mengen löslich. Das Salz ist krystallwasserfrei.

Die Bariumbestimmung ergab einen mit der Formel $(C_6H_6N_3SO_3)_2Ba$ übereinstimmenden Gehalt. Für diese Bestimmung wurde die Substanz bei 140° C. zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0·3136 *g* Substanz gaben 0·1384 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Ba	25·94	25·51

Silberverbindung. Dieselbe hat eine gegen die Zusammensetzung der bisher beschriebenen Salze abweichende Zusammensetzung, insoferne als in derselben das Metall offenbar an die Stelle eines H einer NH-Gruppe eingetreten ist. Es besitzt die Zusammensetzung $C_6H_6AgN_3SO_2$. Die Verbindung scheidet sich aus der Lösung des Ammonsalzes durch Zugabe von Silbernitrat zunächst in Form einer weissen Galeerte ab. Belässt man diese Ausscheidung bei mässiger Wärme in der Flüssigkeit, so wird dieselbe krystallinisch. Das abfiltrirte ausgewaschene Silbersalz besteht aus reinen weissen Krystallnadeln, die völlig unempfindlich gegen die Einwirkung des Lichtes sind. Das bei 100° C. getrocknete Salz ergab folgenden Silbergehalt:

0·3367 *g* Substanz gaben 0·1702 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Ag	37·64	37·24

Die Bildung des μ-Methyl-β-Oxythiazol-α-Carbonsäureureïds aus dem Acetylproduct erfolgt quantitativ, sowie auch die des Acetylproductes aus dem Sulfhydrilaminouracyl sich in theoretischer Weise vollzieht.

Das Ureïd erleidet bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid, besser noch bei Gegenwart von essigsaurem Natron

Zersetzung, wodurch unter Kohlensäureabspaltung in nahezu theoretischer Ausbeute das μ-Methyl-β-Amidothiazol-α-Carbonsäurenitril entsteht. Man kann zur Gewinnung dieses Körpers sowohl das Ureïd, als auch das Acetylproduct desselben benützen und verfährt dabei auf folgende Weise: Je 1 Theil der fein zerriebenen Substanz wird mit entwässertem, frisch geschmolzenem essigsauren Natron (1 Theil) vermischt und und mit (15 Theilen) Essigsäureanhydrid solange im Sieden erhalten, bis die nach kurzer Zeit sich einstellende, träge verlaufende Kohlensäureentwicklung ihr Ende erreicht hat. Um dies bei Verarbeitung von 20 *g* Substanz zu erreichen, ist es nothwendig, das Kochen circa 60 Stunden andauern zu lassen. Nach dieser Zeit wird das überschüssige Anhydrid abdestillirt. (Die letzten Spuren desselben werden im Vacuum bei der Temperatur von circa 130° verflüchtigt). Es hinterbleibt nun eine grauweisse, bröcklige Masse, aus welcher die Reactionsproducte durch Behandlung mit siedendem Chloroform extrahirt und vom essigsauren Natron getrennt werden können. Die vereinten Chloroformauszüge liefern nach dem Abdestilliren eine schwach bräunlich gefärbte Krystallmasse, die in dem Kolben meist krustenförmig angelegt ist. Diese Rohausscheidung enthält nicht selten neben dem μ-Methyl-β-Amidothiazol-α-Carbonsäurenitril (α) noch ein zweites Product (β), welches man durch Behandlung der Masse mit Chloroform in der Kälte von ersterem trennen kann.

μ-Methyl-β-Amidothiazol-α-Carbonsäurenitril. Der in kaltem Chloroform unlösliche Theil (α) wird zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst. Die Lösung zeigt zumeist eine röthlichbraune Farbe, lässt sich mit Thierkohle leicht entfärben und liefert nach dem Abdunsten das Nitril in seidenglänzenden, ziemlich langen Nadeln, die ein cafeïnartiges Ansehen besitzen. Dasselbe ist in Alkohol und Essigäther, ebenso wie im warmen Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz bei 230° gelblich grau und verflüssigt sich beim raschen Erhitzen um 280—285° C, wobei ein kleiner Theil unzersetzt sublimirt. Die Bildung dieser Substanz bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Ureïd erfolgt unter gleichzeitiger Acetylirung, conform der Gleichung

$$C_6H_5N_3SO_3 + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O = CO_2 + C_2H_4O_2 + C_7H_7N_3SO$$

in nahezu theoretischer Ausbeute und stellt das nach der Formel

$$NH(C_3H_3O)-C\begin{matrix}-S \\ \| \\ -N\end{matrix}\!\!>\!C-CH_3$$
$$\quad\quad\quad

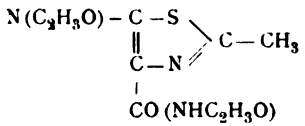
glanzloses Krystallpulver. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich beim langsamen Verdunsten in kleinen Krystallkörnern ab, die auch von Essigäther aufgenommen werden. Die Substanz schmilzt ohne sich zu zersetzen und verflüchtigt sich theilweise in hoher Temperatur. Der Schmelzpunkt wurde zu 176—178° C. (uncorr.) gefunden. Die Analyse dieser wasserfreien, bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergab Zahlen, aus welchen die Formel $C_9H_{11}N_3SO_3$ abgeleitet werden konnte.

I. 0·2391 *g* Substanz gaben 0·3953 *g* Kohlensäure und 0·0998 *g* Wasser.
II. 0·2686 *g* Substanz gaben 0·4391 *g* Kohlensäure und 0·1071 *g* Wasser.
III. 0·3482 *g* Substanz gaben 0·3374 *g* Bariumsulfat.
IV. 0·3030 *g* Substanz gaben 47·1 cm^3 N bei 753 *mm* und 16° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_9H_{11}N_3SO_3$
	I	II	III	IV	
C	45·09	44·55	—	—	44·81
H	4·63	4·42	—	—	4·56
S	—	—	13·30	—	13·27
N	—		—	17·94	17·42

Entsprechend der Formel:



spaltet die Verbindung zwei Acetylreste bei der Einwirkung von Kalilauge in Form von Essigsäure ab.

0·4307 *g* Substanz lieferten 0·2190 *g* Essigsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C_2H_3O	36·44	35·68

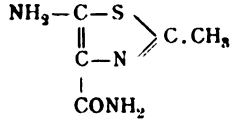
Auffallenderweise zersetzt sich das Acetylproduct bei Einwirkung wässeriger Alkalien in tiefgehender Weise, so dass nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit eine deutliche Schwefelwasserstoffentwicklung wahrzunehmen ist. Deswegen musste das Destillat, welches bei der Acetylbestimmung erhalten wurde,

vorerst mit Bleioxyd vom Schwefelwasserstoff befreit werden. Die bleihältige Lösung musste nach dem Abdampfen neuerdings mit Phosphorsäure der Destillation unterworfen werden.

Dieses Acetylproduct wird bei der weiteren Einwirkung von Essigsäure und essigsaurem Natron vollständig in das früher beschriebene Nitril verwandelt, und deswegen ist diese Verbindung in der Reactionsmasse, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf μ-Methyl-β-Oxythiazol-α-Carbonsäureureïd erhalten wird, nicht jedesmal aufzufinden.

Die Producte (α) und (β) sind auch häufig dem μ-Methyl-β-Oxythiazol-α-Carbonsäureureïd, welches aus dem Sulfhydril-aminouracyl und Essigsäureanhydrid dargestellt wurde, beigemischt, falls die Einwirkung des Essigsäureanhydrids zu lange angedauert hat.

Die beiden Verbindungen (α) und (β) liefern bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure selbstverständlich die gleichen Umsetzungsproducte; ersteres wird unter Abspaltung der beiden Acetylreste, letzteres unter Austritt von Essigsäure und Aufnahme von Wasser in das nach der Formel



constituirte

μ-Methyl-β-Amidothiazol-α-Carbonsäureamid

verwandelt. Behufs Darstellung dieser Verbindung wird das Nitril (5 *g*) oder die Substanz β mit (150 cm^3) Salzsäure (1 : 3) am Rückflusskühler durch längere Zeit erhitzt. Dabei erfolgt Bildung von Schwefelwasserstoff, der offenbar in Folge totaler Zersetzung eines Theiles der Substanz entsteht. Die Lösung färbt sich gelb, und wenn die Einwirkung durch etwa sechs Stunden angedauert hat, so ist fast die ganze Masse in das Säureamid verwandelt.

Nach dem Abdampfen der verdunsteten Salzsäure bleibt eine intensiv goldgelb gefärbte, krystallinische Masse zurück, die noch immer eine kleine Menge von den unzersetzten Producten (α und β) enthält. Der Rückstand wird demzufolge

mit Chloroform extrahirt, wodurch letztere entfernt werden. Der in Chloroform unlösliche Antheil liefert nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gelblichweiss gefärbte Krystallblättchen, die nicht selten eine ziemliche Grösse erreichen. Herr P. Dr. P. Heberdey hat die Liebenswürdigkeit gehabt, die Substanz im mineralogischen Institute des Herrn Prof. Schrauf einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilte uns freundlichst Folgendes mit:

»Die Krystalle sind schlecht ausgebildet und besitzen krumme Flächen.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 2 \cdot 783 : 1 : 1 \cdot 278$$
$$\eta = 69° \ 22'.$$

Formen (100)(110)(013).

Winkelwerthe:

100 : 013	70° 14′
100 : 110	68 58
110 : $\bar{1}$10	42 4
100 : 001	69 22
010 : 111	52 46.«

Das Amid ist in kaltem Wasser, in heissem Alkohol, Chloroform etc. kaum löslich; nur siedendes oder angesäuertes Wasser nehmen die Verbindung leicht auf. Die wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat einen gelblichweissen, lichtbeständigen, mit Kupferacetat einen dunkelblauviolett gefärbten Niederschlag. Die Substanz verträgt hohe Temperaturen, ohne sich zu zersetzen. Beim Schmelzpunkt (derselbe liegt weit über 300°) findet totale Zersetzung statt. Die Stickstoff- und Schwefelbestimmung ergab Zahlen, die mit der Formel $C_5H_7N_3SO$ in bester Übereinstimmung stehen.

I. 0·1773 *g* Substanz gaben 41 8 *cm*³ Stickstoff bei 753 *mm* und 19° C.
II. 0·1989 *g* Substanz gaben 0·3045 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_7N_3SO$
	I	II	
N	26·88	—	26·75
S	—	21·02	20·38

Das Amid enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche bei 100° C. allmälig abgegeben werden.

I. 0·2009 *g* Substanz verloren bei 100° C., 0·0205 *g* Wasser.
II. 0·2221 *g* Substanz verloren bei 100° C., 0·0232 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_5H_7N_3SO+2H_2O$
H_2O	10·20	10·44	10·28

Auch das Amid ist gegen Alkalien sehr widerstandsfähig. Man kann es mit denselben die längste Zeit, selbst in sehr concentrirter Lösung erhitzen, ohne dass Ammoniakentwicklung eintritt. Versetzt man diese Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit die Verbindung wieder in den charakteristischen goldgelben oder gelblichbraunen Krystallblättchen unverändert ab. Säuren hingegen zersetzen das Amid bei längerer Einwirkung theilweise. Wird die Lösung desselben in concentrirter Salzsäure mit Zinn behandelt, so tritt lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Dabei zerfällt die Verbindung total und es entsteht neben Chlorammonium eine nicht krystallisirt zu erhaltende, stickstoffhältige, sehr hygroskopische Substanz.

In verhältnissmässig einfacher Weise lässt sich das Amid durch die

Einwirkung von schmelzendem Kali

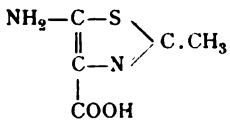
in die zugehörige Säure verwandeln.

Schmilzt man das Amid (1 Theil) mit Ätzkali (8 Theile) im Silbertiegel, so findet, sobald die Temperatur etwa auf 260 bis 280° gestiegen ist, lebhafte Ammoniakentwicklung statt. Dabei wird die anfänglich braungelb gefärbte Schmelze allmälig entfärbt. Sobald die Ammoniakentwicklung nicht mehr wahrnehmbar ist, lässt man erkalten, löst die Schmelze in Wasser und neutralisirt genau mit verdünnter Salpetersäure (Abspaltung von Schwefel beim Schmelzen erfolgt nicht, was daraus hervorgeht, dass die wässerige Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure keine Schwefelwasserstoffentwicklung zeigt). Das Filtrat wird hierauf mit Silbernitrat gefällt. Es entsteht ein

gelblichweiss gefärbter Niederschlag, der vollkommen unempfindlich gegen Licht ist, und welcher auch in verdünnter Salpetersäure ziemlich schwierig löslich ist.

Die gut gewaschene Ausscheidung wird hierauf in Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, vertheilt und in der Siedehitze mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelsilber besitzt eine licht weingelbe Farbe und liefert bei entsprechender Concentration (wobei eine Verfärbung eintritt) beim Stehen im Vacuum eine krystallinische Ausscheidung, welche schon bei oberflächlicher Betrachtung sich als ein Gemisch zweier Körper zu erkennen gibt. Die Trennung der beiden Substanzen kann durch Behandlung mit Alkohol herbeigeführt werden. Ein Theil (1) ist in kaltem Alkohol fast unlöslich und erwies sich als salzsäurefrei; ein anderer Theil (2) ist leicht löslich und enthält Chlorwasserstoff.

Die mit (1) bezeichnete Verbindung ist nur in geringer Quantität vorhanden und kann nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, in Form matter Krystallblättchen erhalten werden, die beim Erhitzen auf circa 200° sich unter Braunfärbung total zersetzen. Die wässerige Lösung derselben gibt mit Eisenchlorid eine schmutzigbraune Färbung. Die Stickstoffbestimmung, die wir ausgeführt haben, weist darauf hin, dass dieselbe als



μ-Methyl-β-Amidothiazol-α-Carbonsäure zu betrachten ist.

0·2103 *g* Substanz gaben 33·6 *cm*³ Stickstoff bei 750 *mm* und 21° C.

In 100 Theilen:

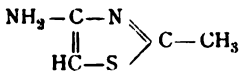
	Gefunden	Berechnet für $C_5H_6N_2SO_2$
N	17·94	17·72

Dass die Substanz die angegebene Constitution besitzt, beweist die Zusammensetzung des mit (2) bezeichneten Pro-

ductes, welches offenbar aus demselben durch Abspaltung von Kohlensäure

$$C_5H_6N_2SO_2—CO_2 = C_4H_6N_2S$$

entstanden ist und als



μ-Methyl-β-Amidothiazol zu betrachten ist.

Die Reinigung dieser Substanz, deren salzsaure Verbindung in Alkohol leicht löslich ist, ist ziemlich verlustbringend, weil die Lösungen beim Stehen an der Luft sich theilweise verändern und braun werden. Durch Schütteln der sehr verdünnten alkoholischen Lösung mit Thierkohle in der Kälte kann nach dem raschen Abdunsten der filtrirten Flüssigkeit im Vacuum die Substanz in nahezu farblosen oder schwach gelblich gefärbten Kryställchen (prismenförmige Blättchen) erhalten werden. Dieselben müssen sogleich von der Mutterlauge durch Absaugen auf einer porösen Thonplatte getrennt und getrocknet werden. Die Substanz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Farbreaction. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung um 250° unter Braunwerden und Aufblähen. Ein eigentliches Schmelzen findet nicht statt. Die Chlor- und Stickstoffbestimmung ergab Werthe, welche mit den aus der Formel $C_4H_6N_2S+HCl$ gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

I. 0·1354 *g* Substanz gaben 22·7 *cm*³ Stickstoff bei 748·1 *mm* und 23° C.
II. 0·2431 *g* Substanz gaben 0·2301 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
N	18·59	—	18·60
Cl	—	23·41	23·58

Die wässerige Lösung der Salzsäureverbindung wird auf Zusatz von Ätzkali getrübt. Schüttelt man mit Äther, so löst

sich die Ausscheidung auf und es hinterbleibt nach dem Abdunsten der ätherischen Flüssigkeit eine ziemlich luftempfindliche, krystallinische Substanz zurück, auf deren Untersuchung wir wegen Materialmangels nicht eingehen konnten. Unsere Verbindung ist mit dem von Traumann[1] aus Thioharnstoff und Chloraceton synthetisch dargestellten α-Methyl-μ-Amidothiazol (Methylthiacylamin) isomer und ist wie dieses ziemlich veränderlich. Nach den Angaben von Tscherniak und Norton,[2] welche das Methylthiacylamin als Sulfocyanpropiimin seinerzeit beschrieben haben, verharzt die Verbindung beim Stehen an der Luft.

Die Entstehung, das Verhalten und die Zusammensetzung der in Vorstehendem beschriebenen Verbindungen ist, wie wir glauben, beweisend für den Zusammenhang derselben mit dem Thiazol und dessen Abkömmlingen, und es würde, um die Beweiskette zu schliessen, noch erforderlich sein, das μ-Methyl-β-Amidothiazol, beziehungsweise dessen Carbonsäure mit Hilfe der Diazoverbindung in das zugehörige μ-Methylthiazol, beziehungsweise μ-Methyl-β-Thiazolcarbonsäure zu verwandeln. Bekanntlich hat Wohmann[3] in seiner Untersuchung »der Diazoverbindungen der Thiazolreihe und ihrer Reactionen« gezeigt, dass der μ-Amido-α-Methylthiazol-β-Carbonsäureester durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt wird, welche bei der Einwirkung von Haloidsäuren zunächst eine halogensubstituirte α-Methyl-β-Thiazolcarbonsäure bildet, aus welcher er einerseits die entsprechende Oxysäure, anderseits die α-Methyldiazol-β-Carbonsäure erhalten konnte.

Durch die gleiche Reaction könnte unsere μ-Methyl-β-Amidothiazol-α-Carbonsäure in μ-Methylthiazol-α-Carbonsäure oder in μ-Methyl-β-Oxythiazol-α-Carbonsäure umgewandelt werden. Unser μ-Methyl-β-Amidothiazol müsste das μ-Methylthiazol bilden. Versuche in dieser Richtung konnten wir

[1] Ann. für Chem. und Pharm., 249, S. 37.

[2] Berl. Ber., 16, 345.

[3] Ann. für Chem. und Pharm., 259, 271.

wegen Materialmangels nicht anstellen; wir behalten uns jedoch vor, über die Resultate derselben, sowie wir grössere Mengen unserer mühevoll darzustellenden Substanzen wieder gewonnen haben, Mittheilung zu machen.

Wir können aber schon jetzt über ein Product Bericht erstatten, welches durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf das μ-Methyl-β-Amidothiazol-α-Carbonsäureamid entsteht. Bei dem Versuch, der darauf abzielte, das Amid mit Hilfe von salpetriger Säure in die zugeordnete Säure zu verwandeln, beobachteten wir, dass hiebei eine Überführung des $CONH_2$-Restes in die COOH-Gruppe nicht erfolgt, sondern dass eine Verbindung entsteht, welche offenbar als ein Azimidoproduct zu betrachten ist.

Die Bildung einer derartigen Verbindung ist aber unbedingt mitbeweisend für die Zusammengehörigkeit unserer Substanzen mit den Thiazolderivaten, zumal Wohmann[1] gefunden hat, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf seinen Amidothiazolcarbonsäureester zunächst eine Diazoverbindung entsteht, welche durch Alkohol in ein Azimidoproduct überführt wird.

Die Darstellung unseres Azimidokörpers haben wir in folgender Weise durchgeführt:

5 *g* des μ-Methyl-β-Amidothiazol-α-Carbonsäureamids wurden nach Wohmann's Angaben in 50 cm^3 entsprechend verdünnter Salzsäure gelöst und unter Abkühlung mit einer Kaliumnitritlösung allmälig versetzt. Dabei scheidet sich ein schwer lösliches, lichtgelb gefärbtes, in Blättchen krystallisirendes Product ab. Während des Eintragens des Nitrits entweicht salpetrige Säure und es zeigte sich, dass zur Umsetzung es genügt, 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. der Substanz wirken zu lassen. Sowie eine Vermehrung der Ausscheidung nicht mehr erfolgt, wird die Flüssigkeit aufgekocht, wobei etwas Stickstoff und salpetrige Säure entweicht und dann im Vacuum abdestillirt. Es hinterbleibt nun eine röthlich gefärbte, krystallinische Masse, die durch Extraction mit Alkohol vom Chlornatrium getrennt wird. Die eingeengte alkoholische Lösung

[1] L. c.

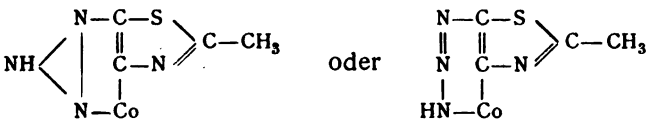
scheidet gelblich weisse Krystallblättchen ab, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden können. Die so gewonnene Verbindung ist salzsäurefrei. Beim Erhitzen auf circa 270—280° C. tritt Zersetzung ein; dabei bräunt sich die Substanz, bläht sich auf ohne eigentlich zu schmelzen und verpufft. Die Lösungen dieser Verbindung sind nicht sehr beständig und färbt sich namentlich die wässerige beim längeren Stehen dunkel. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab Zahlen, aus welchen die Formel $C_5H_4N_4SO$ abgeleitet werden konnte.

I. 0·2808 *g* Substanz gaben 0·3654 *g* Kohlensäure und 0·0560 *g* Wasser.
II. 0·2246 *g* Substanz gaben 0·3128 *g* Baryumsulfat.
III. 0·2069 *g* Substanz gaben 60·4 cm^3 Stickstoff bei 747·5 *mm* und 21·8° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	35·49	—	—	35·71
H	2·21	—	—	2·38
S	—	19·12	—	19·04
N	—	—	32·59	33·15

Unsere Verbindung, welche wir als μ-methylazimidothiazol-α-carbonsaure bezeichnen wollen, zeigt gegen das Azimidoproduct Wohmann's insoferne eine Abweichung, als zur Bildung der letzteren zwei Moleküle der Diazoverbindung verwendet wurden, während unsere Substanz aus einem Molekül des Säureamids entstanden ist. Die Constitution würde demnach durch die Formeln



ausgedrückt werden können. Selbstverständlich kann eine endgiltige Entscheidung, welche der beiden Formeln die

thatsächlichen Verhältnisse zum Ausdruck bringt, nur durch weitere Versuche erfolgen und wir behalten uns Mittheilungen in dieser Richtung vor.

Zum Schlusse müssen wir Herrn Dr. F. Wenzel, der uns in anerkennenswerther Weise bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützte, unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Zur Kenntniss einiger Nitroverbindungen der Pyridinreihe

von

H. Weidel und **E. Murmann.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Bisher hat man sich vergebens bemüht, das Pyridin oder die Homologen desselben zu nitriren. Decker[1] erklärt dies durch den besonderen Einfluss des tertiären Stickstoffs, der wie ein stark negativer Rest wirkt und eine Substitution der NO_2-Gruppe in der sauren Lösung verhindert. Auch Marckwald[2] sprach die Ansicht aus, dass der tertiäre Stickstoff eine acidificirende Wirkung ausübt und den Eintritt der Nitrogruppe behindert. Er konnte thatsächlich Pyridinderivate, in welchen durch den Eintritt der COOH- und NH_2-Gruppe der Einfluss des Stickstoffs abgeschwächt war, durch Behandlung mit Salpetersäure in Nitroverbindungen überführen. So hat er aus der α'-Oxynicotinsäure die β'-Nitro-α'-Oxynicotinsäure hergestellt. Wie hier die Carboxyl- und Hydroxylgruppe von bestimmendem Einfluss auf den Verlauf der Reaction war, ebenso ist dies auch der Fall bei der α'-Amidonicotinsäure, aus welcher er die β-Nitro-α'-Amidonicotinsäure hergestellt hat. Marckwald vermuthet aus den früher angegebenen Gründen, dass die Oxypyridine leichter einer Nitrirung zugänglich sein werden. Dies ist, wie in den folgenden Blättern gezeigt werden soll, auch thatsächlich der Fall.

---

[1] Journ. f. pr. Chem. [2], 45, 52.

[2] Berl. Ber., 26, 2187 und 27, 1317.

Wir haben vor einigen Jahren eine Untersuchung begonnen, die darauf abzielte, Nitroverbindungen der Pyridinderivate herzustellen. Nach dem Erscheinen der Marckwald'schen Abhandlungen haben wir unseren Versuchen keine weitere Ausdehnung gegeben und wir wollen nur über die beim β-Oxypyridin gewonnenen Erfahrungen berichten.

Die Darstellung des β-Oxypyridins ist bisher mit nicht sehr günstigen Resultaten durchgeführt worden, weil die Bildung der hiezu erforderlichen β-Sulfonsäure, wie O. Fischer und Renouf[1] selbst angeben, in quantitativer Hinsicht sehr ungünstig verläuft. Es werden bei der Sulfonirung des Pyridins bestenfalls 30% der theoretischen Ausbeute erhalten. Wir haben zunächst getrachtet, bessere Ausbeuten zu erzielen und haben versucht, die Einwirkung der Schwefelsäure bei einer höheren Temperatur, als Fischer angibt, vorzunehmen. Dabei beobachteten wir, dass dieses Moment nicht von besonderem Einfluss auf den Verlauf der Reaction ist. Um grössere Quantitäten des Gemisches von Pyridin und Schwefelsäure auf Temperaturen zu bringen, die über 300° liegen, haben wir in die Masse schwefelsaure Salze, wie Kali-, Natronsulfat etc. eingetragen. Die Ausbeute wurde dadurch nicht verbessert und schwankte zwischen 25 und 30%.

Bekanntlich verlaufen die Chlorungen von organischen Verbindungen in vielen Fällen günstiger, wenn in die zu substituirenden Substanzen Metallchloride, wie Aluminiumchlorid, Eisenchlorid etc. eingetragen werden. Wir haben nun nach einer Verbindung gesucht, die ähnliche Wirkung für die Einführung des Schwefelsäurerestes hat und haben gefunden, dass eine Reihe von Sulfaten die Bildung der Sulfonsäure durch ihre Gegenwart wesentlich erleichtern. Unter diesen hat sich das Aluminiumsulfat als das tauglichste erwiesen.

Dass das Thonerdesulfat als Schwefelsäureüberträger ähnlich dem Chloraluminium bei den Chlorungen wirkt und nicht etwa die höhere Temperatur die Ursache ist, zeigt die Thatsache, dass andere Metallsulfate, durch deren Zugabe man ja dieselbe hohe Temperatur erreichen kann, die Bildung der

[1] Berl. Ber. 17, 763.

Sulfonsäure in quantitativer Hinsicht nicht beeinflussen. Durch die Sulfonirung bei Gegenwart von Aluminiumsulfat konnten wir 60% des Pyridins in die Pyridin-β-Sulfonsäure verwandeln, und zwar haben wir die folgenden Verhältnisse eingehalten. Ein Gemisch von 250 *g* Pyridin, 1000 *g* Schwefelsäure (hergestellt aus 750 *g* englischer Schwefelsäure und 250 *g* Schwefelsäureanhydrid) und 100 *g* entwässertes Aluminiumsulfat wurden in einem grossen Kolben im Sandbade auf 330° bis 350° C. durch 40—60 Stunden erhalten. Während dieser Zeit wird die verdampfte Schwefelsäure von Zeit zu Zeit ersetzt. Das Aluminiumsulfat löst sich allmälig in der Masse auf; dabei entwickelt sich etwas schwefelige Säure und falls zu grosse Quantitäten der Säure abdunsten, auch Pyridin.[1] Nach der angegebenen Zeit hat sich fast die ganze Menge des Sulfates gelöst und der Kolbeninhalt ist in ein dickliches, braungelbgefärbtes Product verwandelt. Dieses wird in einer grossen Quantität Wasser gelöst, mit Ätzbaryt alkalisch gemacht, vom Bariumsulfat filtrirt, nach der Entfernung des unverbrauchten Pyridins durch Destillation wird die Flüssigkeit durch Einleiten von Kohlensäure in der Siedehitze vom überschüssigen Baryt befreit. Dabei fällt auch die in Lösung gegangene Thonerde aus. Die von der Ausscheidung filtrirte Lösung wird concentrirt und hierauf mit Ammoniumcarbonat versetzt. Dadurch wird pyridin-β-sulfonsaures Ammon gebildet. Der ausfallende kohlensaure Baryt hat uns zur quantitativen Bestimmung der Ausbeute gedient. Anderseits haben wir uns über dieselbe durch Bestimmung der Mengen von β-Oxypyridin, welches aus einem aliquoten Theile des Ammonsalzes hergestellt wurde, orientirt. Bei Einhaltung der gegebenen Verhältnisse erzielten wir eine Ausbeute bis zu 65%. Bei Wiederholung der Versuche kamen wir zu ähnlichen Werthen und wir fanden, dass im ungünstigsten Falle etwa 45—50% des angewendeten Pyridins in die Sulfonsäure verwandelt wurde.

Die Sulfate des Magnesiums, Zinks, Chroms, Ammoniaks üben diese Ausbeute vergrössernde Wirkung nicht aus. Ferri-

---

[1] Bei den Operationen, bei welchen Pyridin auftrat, war in der Regel die Ausbeute niedriger.

sulfat verhindert geradezu die Bildung der Sulfonsäure. Selbstverständlich wurde die Temperatur auch bei Anwendung dieser Sulfate auf circa 340° erhalten.

Die folgende Zusammenstellung soll die Verhältnisse betreffs der Ausbeute an Pyridinsulfonsäure bei Verwendung verschiedenartiger Sulfate besonders illustriren.

Auf 50 *g* Pyridin und 200 *g* SH_2O_4		Ausbeute an Sulfonsäure in %
	Menge der zugegebenen Sulfate in *g*	
K_2SO_4	20	18
	50	45
$MgSO_4$	20	28
	50	34
$Al_2(SO_4)_3$	20	29
	50	60
$Cr_2(SO_4)_3$	50	30
$Fe_2(SO_4)_3$	20	5
	50	6

Diese nach dem angegebenen Verfahren gewonnene Sulfosäure ist, wie zu erwarten war, identisch mit der von O. Fischer beschriebenen, was daraus hervorgeht, dass sie bei Einwirkung von Ätzkali β-Oxypyridin liefert.

Das Ammonsalz, welches man als Rohproduct gewinnt, ist fast rein und zeichnet sich durch eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung dieses Salzes bilden sich nicht selten dicke, monocline Prismen, die eine beträchtliche Grösse erreichen. Herr Hofrath v. Lang hat die Liebenswürdigkeit gehabt, dieses Salz einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen und theilt uns über seine Beobachtungen Folgendes mit:

»Krystallsystem: monoclinisch.

$a : b : c = 1 \cdot 5866 : 1 : 2 \cdot 2897.$

$ac = 101° 42'$.

Beobachtete Flächen: (001), (100), (110), (101).

Die Krystalle sind nach der Fläche 100 sehr gut spaltbar, weniger gut nach der Fläche 001«.

Das Ammonsalz ist krystallwasserfrei. Die Analye desselben zeigt, dass das Salz nach der Formel $C_5H_4SO_3(NH_4)N$ zusammengesetzt ist.

I. 0·2490 *g* Substanz gaben 0·3143 *g* Kohlensäure und 0·0949 *g* Wasser.
II. 0·2929 *g* Substanz gaben 0·3962 *g* Bariumsulfat.
III. 0·2076 *g* Substanz gaben 29·5 *cm*³ N bei 750 *mm* und 17° C.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet
C	34·42	—	—	34·09
H	4·23	—	—	4·54
S	—	18·57	—	18·18
N	—	—	16·26	15·93

Dieses Ammonsalz lässt sich mit Vortheil direct zur Darstellung des β-Oxypyridins verwenden. Zu diesem Ende bringt man dasselbe mit etwa der vierfachen Menge Ätzkali in eine geräumige Silberschale und erhitzt im Ölbade auf 170—178° C. Die Temperatur muss genau eingehalten und durch ein in die Schmelze eingesenktes Thermometer bestimmt werden. Hat man 1—2 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt, so geht das Ammonsalz (welches zuerst das Ammon abgegeben hat) quantitativ in β-Oxypyridin über. Die Schmelze wird nun in Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction angesäuert und hierauf zur Trockene eingedampft. Der Trockenrückstand liefert beim Behandeln mit Alkohol eine Lösung, aus welcher nach dem Abdestilliren das salzsaure Oxypyridin sich ausscheidet. Diese Rohausscheidung wird direct durch Versetzen mit einer sehr concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron zerlegt. Dabei wird das Oxypyridin seiner Schwerlöslichkeit wegen in kleinen, noch dunkelgefärbten Krystallen abgeschieden,[1] die durch wiederholtes Umkrystallisiren (even-

[1] Die abgesaugten, braungefärbten Laugen enthalten noch eine geringe Quantität von Oxypyridin, die durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther gewonnen werden kann.

tuell Entfärben) sehr leicht und ohne Verlust zu reinigen sind. Nach diesem Verfahren erhält man nahezu theoretische Ausbeuten an Oxypyridin. Dasselbe zeigt alle Eigenschaften, die Fischer und Renouf angaben, und besitzt den Schmelzpunkt von 129°.

Das β-Oxypyridin haben wir auf verschiedene Weisen zu nitriren versucht. Als wir die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure mit Salpetersäure behandelten, beobachteten wir den Eintritt einer stürmischen Reaction und fanden, dass in der Masse sehr kleine Quantitäten eines gelben, krystallinischen Körpers gebildet waren, die offenbar ein Nitroproduct des Oxypyridins darstellen. Die Hauptmenge des Pyridons wird jedoch bei dieser Einwirkung total verbrannt und es fanden sich grosse Quantitäten von Oxalsäure vor. Ebenso heftig verläuft die Reaction, wenn man rothe, rauchende oder selbst gewöhnliche Salpetersäure aufs Oxypyridin einwirken lässt. Auch dabei werden grosse Mengen von Oxalsäure gebildet, während das Nitroproduct nur spurenweise entsteht. Wir haben daher versucht, die Acetylverbindung des β-Oxypyridins zu nitriren, aber auch diese Substanz wird durch Salpetersäure zerstört. Mit günstigem Erfolge jedoch konnten wir die Nitrirung durchführen, als wir das Acetyloxypyridin in Essigsäureanhydrid lösten und die Lösung allmälig mit Salpetersäure versetzten, die vorher mit salpetriger Säure gesättigt war. Die Lösung des Acetylproductes muss gut gekühlt werden, da jeder Tropfen der einfallenden Säure eine lebhafte Reaction hervorbringt. Es empfiehlt sich, dem Gewichte nach nicht mehr Salpetersäure einzutragen, als Acetylproduct verwendet wurde. Nimmt man nun den Kolben aus dem Eiswasser und lässt ihn gewöhnliche Temperatur annehmen, so tritt noch eine Nachreaction ein, die durch vorsichtiges Erwärmen zu Ende geführt wird. Die Lösung destillirt man hierauf im Vacuum ab, wodurch eine dunkelgelb gefärbte, zähe Masse, die etwas unzersetztes Acetyloxypyridin enthält, erhalten wird. Oxalsäure ist dabei nicht entstanden. Die acetylirten Nitroproducte sind nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen und desswegen wird der Destillationsrückstand direct mit Natronlauge behandelt, wodurch Zerlegung der

Acetylproducte eintritt. So wie Lösung eingetreten ist, lässt man erkalten und neutralisirt die Flüssigkeit durch Zugabe von Salzsäure. Nach einiger Zeit beginnt in der eingeengten Flüssigkeit reichliche Ausscheidung von gelben oder gelbroth gefärbten Krystallen, die ein Gemenge mehrerer Substanzen darstellen. Das Hauptproduct ist ein Dinitro-β-Oxypyridin; neben demselben sind noch zwei Mononitro-β-Oxypyridine entstanden. Die Trennung und Reinigung dieser Verbindungen nimmt man in folgender Weise vor: Die abgesaugte Ausscheidung wird mit heissem Wasser behandelt, wodurch ein schwer löslicher Theil (*a*) entfernt wird. Die wässerige Lösung wird mit Äther wiederholt geschüttelt. Derselbe hinterlässt nach dem Verjagen ein gut krystallisirendes Product (*b*), während aus der ausgeschüttelten Lösung bei entsprechender Concentration die Abscheidung einer krystallinischen Masse (*c*) stattfindet. Wir wollen zuerst die Aufarbeitung und Reinigung der Hauptmasse (*b*) besprechen.

Dinitrooxypyridin.

Die Substanz (*b*) ist noch verunreinigt durch kleine Quantitäten (*c*) und kann von diesen nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol getrennt werden. (*c*) wird von diesem Lösungsmittel sehr schwer aufgenommen. Das so gereinigte Product (*b*), welches als Dinitro-β-Oxypyridin zu betrachten ist, wird dann in absolutem Äther gelöst. Die mit Thierkohle geschüttelte Lösung liefert beim langsamen Abdunsten ein lockeres Haufwerk von sattgelb gefärbten, ziemlich stark glänzenden Krystallnadeln, die auch von Wasser in der Wärme aufgenommen werden und sich aus diesem Lösungsmittel in haarfeinen, verfilzten Kryställchen abscheiden. Die Verbindung ist auch in Alkohol löslich. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz bei 133° (uncorr.). Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° zur Gewichtsconstanz gebracht und ergab Zahlen, aus welchen die Formel $C_5H_2(NO_2)_2OH.N$ gerechnet wurde.

I. 0·2401 *g* Substanz gaben 0·2832 *g* Kohlensäure und 0·0377 *g* Wasser.

II. 0·2524 *g* Substanz gaben 0·2985 *g* Kohlensäure und 0·0422 *g* Wasser.

III. 0·1755 *g* Substanz gaben 35·5 cm^3 Stickstoff bei 757·8 *mm* und 22°9 C.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet
C	32·16	32·25	—	32·43
H	1·74	1·85	—	1·62
N	—	—	22·73	22·70

Das Dinitro-β-Oxypyridin liefert mit Säuren Verbindungen, die äusserst zersetzlich sind und die aus diesem Grunde nicht in brauchbare Form gebracht werden konnten. Dagegen bildet die Substanz mit Alkalien, in welchen sie mit intensiv röthlichgelber Farbe löslich ist, beim Abdunsten krystallisirte Producte, in welchen ein Metallatom eingetreten ist. Die Natronverbindung stellt matte Krystallblättchen von hochgelber Farbe dar, die beim Erhitzen ziemlich kräftig explodiren und welche bei der Natriumbestimmung folgende Werthe lieferten:

0·4215 *g* Substanz gaben 0·1467 *g* Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

		$C_5H_2(NO_2)_2ONaN$
Na	11·27	11·11

Die Lösung der Nitroverbindung in Ammoniak wird durch Silbernitrat gelbroth gefällt. Bei Einwirkung von Reductionsmitteln entfärbt sich die Lösung der Dinitroverbindung und es bildet sich, wenn etwa Zinn und Salzsäure verwendet wurde, nach der Entfernung des in Lösung gegangenen Metalls beim längeren Stehen der eingedampften Lösung eine krystallinische Ausscheidung, welche ausserordentlich veränderlich ist, sich bald braun färbt und in welcher Salmiakkrystalle enthalten sind. Bei der Reduction hat sich offenbar ein Amidoproduct gebildet. Dieses konnte seiner Zersetzlichkeit wegen nicht isolirt werden. Auch die anderen Reductionsmittel liefern keine besseren Resultate.

Untersuchung von (*c*).

Der mit (*c*) bezeichnete Antheil ist unreines Mononitro-β-Oxypyridin, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen in Benzol und Äther von Dinitrooxypyridin durch wiederholtes Extrahiren mit diesen Lösungsmitteln völlig getrennt werden

kann. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser (eventuell unter Anwendung von Thierkohle) wird die Substanz in lichtcitronengelben, kleinen, schwachglänzenden Krystalltafeln, die in dünnen Schichten fast farblos erscheinen, erhalten. Die Verbindung wird auch von Alkohol aufgenommen und scheidet sich aus demselben in Blättchen ab, die eine schwach citronengelbe Farbe besitzen. Die Substanz schmilzt bei 210—211° uncorr.). Das Mononitroproduct ist in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe löslich. Auch diese Lösungen scheiden beim Eindampfen gelbgefärbte krystallinische Verbindungen ab. Die Analyse des krystallwasserfreien, bei 100° getrockneten Productes ergab Werthe, welche mit den für Mononitrooxypyridine gerechneten in bester Übereinstimmung stehen.

I. 0·2782 *g* Substanz gaben 0·4382 *g* Kohlensäure und 0·0759 *g* Wasser.
II. 0·2029 *g* Substanz gaben 35·1 cm^3 Stickstoff bei 755 *mm* und 15° C.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_5H_3(NO_2)OH.N$
C	42·63	—	42·85
H	3·03	—	2·85
N	—	20·12	20·00

Das beschriebene Nitro-β-oxypyridin ist auch befähigt, mit Salzsäure eine Verbindung einzugehen; jedoch ist auch diese ziemlich zersetzlich.

Bei Reduction liefert (*c*) eine Amidoverbindung, die weniger veränderlich ist, als die des Dinitrooxypyridins. Da jedoch das Mononitrooxypyridin nur in untergeordneter Menge bei der Nitrirung des Oxypyridins entsteht, wir nur verhältnissmässig kleine Mengen zur Verfügung hatten, so konnten wir auf eine nähere Untersuchung desselben nicht eingehen.

Untersuchung von (*a*).

(*a*) ist ebenfalls ein Mononitrooxypyridin, welches in Benzol und Äther vollständig unlöslich ist und nur sehr schwer von siedendem Wasser und Alkohol aufgenommen wird. Man reinigt die Verbindung dadurch, dass man sie in sehr ver-

dünnter Lösung mit Thierkohle kocht und das Filtrat eindampft, die ausfallenden Krystalle dann aus grossen Mengen siedenden Alkohols umkrystallisirt. Auf diese Weise gewinnt man wollige, mattgelb gefärbte, glanzlose, haarförmige, lange Krystallnadeln, die in Alkalien mit intensiv blutrother Farbe löslich sind. Die Substanz, welche von dem vorher beschriebenen Nitroproduct schon durch die Löslichkeitsverhältnisse wesentlich unterschieden ist, zeigt auch einen viel höheren Schmelzpunkt. Beim Erhitzen wird sie bei circa 255° C. dunkel und schmilzt erst bei 295—298° C. (uncorr.) unter totaler Zersetzung. Die alkalischen Lösungen dieser Nitroproducte scheinen sich beim Abdampfen etwas zu verändern und trocknen zu amorphen, rothgelb gefärbten, durchsichtigen Massen ein. Die Analyse der krystallwasserfreien Verbindung ergab Werthe, welche für ein Mononitrooxypyridin beweisend sind.

I. 0·2620 *g* Substanz gaben 0·4098 *g* Kohlensäure und 0·0709 *g* Wasser.

II. 0·1428 *g* Substanz gaben 25·3 cm^3 Stickstoff bei 754·8 *mm* und 18°6 C.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_5H_4N_2O_3$
C	42·65	—	42·85
H	3·00	—	2·85
N	—	20·26	20·00

Was die Ausbeute an Nitroproducten betrifft, so haben wir bei Verarbeitung von 50 *g* Acetyloxypyridin circa 18 *g* reines Dinitro-β-Oxypyridin, neben 4 *g* des schwerlöslichen und 2·5 *g* des leicht löslichen Mononitro-β-Oxypyridins erhalten.

Um grössere Mengen der Mononitro-Verbindungen zu gewinnen, haben wir eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen wir geringere Mengen von Salpetersäure verwendeten und haben endlich nur jene Quantität derselben in Anwendung gebracht, die theoretisch zur Bildung von Mononitro-Verbindungen erforderlich waren. Der Erfolg hat jedoch bei all diesen Versuchen den Erwartungen nicht entsprochen. Es zeigte sich nämlich, dass in allen diesen Fällen ein grosser Theil des Acetyloxypyridins unverändert blieb, der nitrirte

Antheil jedoch wieder in überwiegender Menge das Dinitroproduct enthält und nur äusserst geringe Quantitäten der beiden Mononitro-Verbindungen.

Auch die Änderung der Einwirkungstemperatur war nicht von bestimmendem Einfluss auf den Verlauf der Reaction. Es scheint daher, dass unter allen Umständen bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Acetylverbindung des Oxypyridins das Dinitrooxypyridin als Hauptproduct entsteht.

Über die directe Einführung von Hydroxylgruppen in Oxychinoline

von

Julius Diamant.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Die Dioxychinoline sind bisher durch Verschmelzen der Chinolindisulfosäuren[1], der Oxychinolinsulfosäuren[2], oder der Halogenderivate[3] des Chinolins mit Alkalien, ferner durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amidopropiolsäure gewonnen worden.

Bekanntlich haben Barth und Schreder[4] vor einigen Jahren gezeigt, dass die aromatischen Phenole beim Verschmelzen mit Ätznatron in höher hydroxylirte Producte verwandelt werden, und haben nachgewiesen, dass man mit Hilfe dieser Reaction beispielsweise das Resorcin mit quantitativ günstigem Erfolge in Phloroglucin überführen kann.

Es schien daher nicht ohne Interesse, diese Reaction auch auf die Oxychinoline auszudehnen und festzustellen, ob im Falle des Eintritts von Hydroxyl die Substitution im Benzol- oder im Pyridinkern erfolge. Es hat sich gezeigt, dass die im Benzolkern substituirten Oxychinoline wirklich einer derartigen Hydroxylirung fähig sind und ich will in den folgenden Blättern über meine, speciell beim *o*-Oxychinolin durchgeführten Versuche berichten.

Über die Einwirkung von schmelzenden Alkalien auf Körper der Pyridin- und Chinolinreihe liegen bereits einzelne

[1] Berl. Ber. XIX, 997; XX, 1820; XX, 3200.

[2] Ibidem.

[3] Berl. Ber. XV, 2681, 2683.

[4] Berl. Ber. XII, 417.

Beobachtungen vor. So hat Koenigs die Cinchoninsäure durch die Kalischmelze in Oxycinchoninsäure übergeführt[1], welche sich als eine in der α-Stelle hydroxylirte Säure erwies[2]. Auf gleiche Weise haben Koenigs und Koerner die Chinolinsäure in α-Oxychinolinsäure verwandelt[3]. Endlich hat Lellman beim Schmelzen der Chinolin-ana-sulfosäure mit Ätzkali oder Ätznatron neben ana-Oxychinolin kleinere Mengen eines Dioxychinolins, dessen Constitution indessen noch nicht festgestellt wurde, erhalten[4]. In all den angeführten Fällen, wahrscheinlich auch bei dem Dioxychinolin von Lellman hat der Eintritt der Hydroxylgruppe in die α-Stellung des Pyridinringes stattgefunden. Der allgemeine Charakter dieser Reaction scheint durch meine, mit dem *o*-Oxychinolin ausgeführten Versuche eine neue Bestätigung gefunden zu haben, da dasselbe, wie ich gleich hier bemerken will, ebenfalls in der α-Stelle hydroxylirt wird.

Um vom *o*-Oxychinolin zu einem Dioxychinolin zu gelangen, werden in einer geräumigen Silberschale 30 *g* *o*-Oxychinolin mit der zehnfachen Menge Ätznatrons und etwas Wasser zusammengerührt. Es ist nothwendig das *o*-Oxychinolin vor dem Beginn der Schmelze in das Natriumsalz überzuführen, da sich sonst ein zu grosser Theil verflüchtigt. Um Verluste zu vermeiden, wurde unter fortwährendem Umrühren und bei stetiger Steigerung der Temperatur erhitzt; nachdem alles Wasser vertrieben ist, beginnt die Masse zu schmelzen; es bilden sich zwei Schichten, eine untere graue — das geschmolzene Ätznatron — und obenauf eine dunkelbraune, ölige Schichte, welche das geschmolzene Natriumsalz des *o*-Oxychinolins darstellt. Bei ungefähr 350° beginnen sich die beiden Schichten zu vereinigen, es findet lebhafte Wasserstoffentwicklung statt, welche bei ungefähr 380° ihren Höhepunkt erreicht. Der Schluss dieser Reaction ist ziemlich heftig, die Masse schäumt plötzlich auf und wenn die Flammen vorher

---

[1] Berl. Ber. XII, 99.
[2] Berl. Ber. XVI, 2157.
[3] Berl. Ber. XVI, 2158.
[4] Berl. Ber. XX, 2174.

nicht entfernt oder wenigstens kleiner gemacht werden, so findet fast immer eine Entzündung des Wasserstoffs statt. Nach Eintritt dieser Erscheinung zeigt die Masse ein schaumartiges, chocoladebraunes Aussehen und eine herausgenommene Probe gibt, mit Salzsäure versetzt, nicht mehr den für das *o*-Oxychinolin charakteristischen Geruch.

Nach dem Erkalten wurde der Schmelzkuchen in verdünnte Salzsäure (1:5) eingetragen. Die heisse Lösung wird rasch filtrirt, um eine kleine Menge schmieriger Zersetzungsproducte zu entfernen. Das Filtrat scheidet beim Erkalten gelblichbraun gefärbte Krystallkrusten ab, die, sowie eine Vermehrung derselben nicht mehr stattfindet, von der schwach sauren und Kochsalz hältigen Lösung durch Absaugen getrennt werden. Da das Reactionsproduct in Wasser sehr schwer löslich ist, so liefern die Laugen beim Einengen nur mehr geringe Mengen von Substanz, welche gemeinschaftlich mit der ursprünglichen Ausscheidung gereinigt werden.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Entfärben mit Thierkohle kann der Körper rein erhalten werden und bildet in diesem Zustande ein Aggregat von kleinen, stark glänzenden, dünnen Krystallblättchen, welche von den gebräuchlichen Lösungsmitteln selbst in der Siedehitze kaum aufgenommen werden. Etwas leichter löslich ist die Substanz in siedendem Amylalkohol und wird besonders leicht von einer wässerigen Boraxlösung aufgelöst, aus welcher sie durch Essigsäure in Form einer flockigen Masse, die bei längerem Stehen krystallinisch wird, ausgefällt werden kann[1].

Die wässerige Lösung des neuen Körpers gibt mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung, die auf Zusatz einer verdünnten Sodalösung in Roth übergeht; ein Verhalten, welches das *o*-Oxychinolin auch zeigt. Beim Erhitzen findet eine Veränderung der Substanz bis 260° nicht statt; bei höherer Temperatur schmilzt sie unter starker Zersetzung wobei ein kleiner Theil unzersetzt sublimirt.

[1] Es kommt oft vor, dass sich schon während des Abfiltrirens der in Salzsäure gelösten Schmelze beträchtliche Mengen von Dioxychinolin ausscheiden. Man extrahirt dann die auf dem Filter bleibenden Rückstände mit Boraxlösung und fällt das Dioxychinolin mit Essigsäure aus.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab Zahlen, welche zu der Formel $C_9H_7NO_2$ führten.

I. 0·1758 *g* Substanz gaben 0·0686 *g* Wasser und 0·430 *g* Kohlensäure.
II. 0·2055 *g* Substanz gaben bei $T = 13·5°$ und $B = 753$ *mm* 16 *cm* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_7NO_2$
	I.	II.	
C	66·70	—	67·08
H	4·33	—	4·34
N	—	9·10	8·70

Dieses Dioxychinolin, welches durch die Natronschmelze erhalten wurde, ist mit keinem der bisher bekannten Dioxychinoline identisch, wie dies die folgende Zusammenstellung zeigt.

$B_{1,4}$-Dioxychinolin[1] zersetzt sich bei 220° und wird von Eisenchlorid zu Chinolinchinon oxydirt.

α-Dioxychinolin[2] schmilzt bei 130—136° und ist in Wasser und Alkalien unlöslich.

β-Dioxychinolin[3] schmilzt bei 86° und sublimirt in feinen Nadeln.

ana-Dioxychinolin[4] schmilzt über 320°; grünlichbraune Nadeln.

β-Oxycarbostyril[5] schmilzt über 300° und zerlegt kohlensaure Salze.

γ-Oxycarbostyril[6] schmilzt über 300°; sublimirt unzersetzt. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft blau.

B-Oxycarbostyril[7] schmilzt bei 189° und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Oxycarbostyril[8] schmilzt bei 190·5° und färbt sich am Licht intensiv roth.

---

[1] Berl. Ber. XVII, 1645.
[2] Berl. Ber. XIX, 997 und XX, 1820.
[3] Berl. Ber. XX, 3200.
[4] Berl. Ber. XX, 2174.
[5] Berl. Ber. XV, 2681.
[6] Berl. Ber. XV, 2683 und Berl. Ber. XV, 2151.
[7] Berl. Ber. XV, 2684.
[8] Berl. Ber. XIV, 1918.

Die Ausbeute, in welcher dieses Dioxychinolin entsteht, beträgt ungefähr 70% des angewandten *o*-Oxychinolins. Ein Theil dieses letzteren scheint eine tiefergehende Veränderung zu erfahren, die auch wahrscheinlich zu dem, beim Schmelzen auftretenden intensiven Pyridingeruch Veranlassung gibt[1]. An Stelle des Ätznatrons kann man auch Ätzkali zur Schmelze verwenden; die Reaction tritt in diesem Falle schon bei etwas niedrigerer Temperatur ein, doch ist die Ausbeute an Dioxychinolin eine viel schlechtere. Zur näheren Charakterisirung dieses neuen Dioxychinolins habe ich einige Verbindungen desselben dargestellt.

Salzsäure Verbindung. Durch Auflösen des Dioxychinolins in concentrirter Salzsäure (dieselbe erfolgt erst nach längerem Kochen) kann man nach dem Abkühlen diese Verbindung in Form von gelblichweissen, schwach glänzenden, krystallwasserhältigen Blättchen und Nadeln erhalten. Sie ist sehr unbeständig, gibt ihre Salzsäure bereits bei 100° vollständig ab und wird durch Wasser sogleich in ihre Componenten zerlegt. Die Chlorbestimmung welche ich mit der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführt habe, zeigte, dass dieselbe ein Molekül Krystallwasser enthält.

0·38275 *g* Substanz gaben 0·25275 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_2.HCl+H_2O$
Cl.....	16·33	16·42

Beim Trocknen bei 100° findet Abgabe von $HCl+H_2O$ statt, wie die folgende Bestimmung zeigt.

0·366 *g* Substanz verloren beim Trocknen 0·09285 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
$HCl+H_2O$.....	25·34	25·11

[1] Pyridin-, Oxypyridincarbonsäuren oder andere Verbindungen, konnten in der Schmelze nicht nachgewiesen werden. Es scheint daher das Dioxychinolin das einzig greifbare Reactionsproduct zu sein.

Die salzsaure Verbindung gibt mit Metallchloriden keine Doppelverbindungen.

Acetylproduct. Wird das Dioxychinolin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid durch einige Stunden auf der Siedetemperatur des letzteren erhalten, so bildet sich eine Acetylverbindung, welche nach dem Abdestilliren des Anhydrids in Form einer dunklen Krystallmasse zurückbleibt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig und Entfärben mit Thierkohle gereinigt wird. So dargestellt, bildet dieselbe ein Haufwerk von farblosen, lebhaft glänzenden Krystallblättchen, die besonders leicht in siedendem Amylalkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 244—247° (uncorr.) Die Analyse ergab Zahlen, welche beweisen, dass nur ein Acetylrest in das Molekül des Dioxychinolins eingetreten ist.

0·24925 *g* Substanz gaben 0·09775 *g* Wasser und 0·59075 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NO.OC_2H_3O$
C	64·64	65·02
H	4·35	4·43

Eine directe Acetylbestimmung zeigte, dass in der Verbindung thatsächlich nur ein Acetylrest enthalten sei.

0·3235 *g* Substanz gaben nach Behandeln mit Ätzbaryt beim Destilliren mit Phosphorsäure 0·09708 *g* Essigsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NO.OCO.CH_3$
C_2H_3O	21·50	21·18

Ein höher acetylirtes Dioxychinolin konnte selbst bei Gegenwart von geschmolzenem essigsauren Natron nicht erhalten werden[1]. Die wässerige Lösung des Acetylproductes

[1] Es sei darauf hingewiesen, dass ein ähnliches Verhalten auch von La Coste und Valeur beim α-Dioxychinolin constatirt wurde. Berl. Ber. XX, 1822.

gibt mit einer Eisenchloridlösung keine Farbenreaction, was zu dem Schlusse berechtigt, dass die Acetylgruppe mit dem im Benzolkern befindlichen Hydroxyl verbunden ist. Das Dioxychinolin mit Alkalien zu Salzen zu vereinigen gelang nicht, da es sich diesen gegenüber ebenso verhält, wie das Pyrogallol.

Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft sofort tiefbraun und geben bei längerem Stehen harzige Ausscheidungen.

Die Constitution dieses Dioxychinolins, in welchem die Stellung einer Hydroxylgruppe von vorneherein gegeben war, konnte endgiltig durch einen Oxydationsversuch entschieden werden. Salpetersäure und Chromsäure oxydiren es nicht vollständig, leicht aber lassen sich charakteristische Zersetzungsproducte durch die Einwirkung von Kaliumpermanganat erhalten. Trägt man eine Kaliumpermanganatlösung (120 *g* $KMnO_4$ in einem Liter Wasser) in die siedend heisse, mit etwas Kalilauge versetzte wässerige Lösung der Substanz allmälig ein, so, dass die Menge des in Reaction getretenen Kaliumpermanganats der Gleichung

$$3C_9H_7NO_2 + 16KMnO_4 + 5H_2O = 3C_5H_2N.(OH)(COOH)_2 + \\ + 6CO_2 + 8KOH + 16MnO_2$$

entspricht, so kann aus der vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit α-Oxychinolinsäure gewonnen werden. Behufs Abscheidung derselben wird die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure genau neutralisirt, durch Versetzen mit essigsaurem Calcium von etwas Oxalsäure befreit und nach dem Concentriren durch eine Bleiacetatlösung gefällt. Dadurch erhält man eine voluminöse weisse Masse, welche nach dem Abfiltriren und längerem Nachwaschen in Wasser vertheilt und in der Siedehitze durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Das Filtrat vom Schwefelblei zeigt eine weingelbe Farbe und scheidet beim Eindampfen gelblichbraun gefärbte Kryställchen aus. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Verbindung in völlig farblosen, schwach glänzenden, kurzen Krystallnadeln, die zu Krusten vereint sind. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_5H_2N.OH.(COOH)_2$ stimmten.

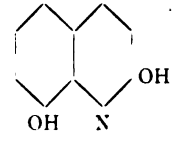
0·1725 *g* Substanz gaben 0·039 *g* Wasser und 0·28935 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_2N(OH)(COOH)_2$
C	49·74	49·90
H	2·50	2·73

Schon die äusseren Eigenschaften dieser Säure, wie die Löslichkeitsverhältnisse und die intensiv rothe Eisenchloridreaction wiesen auf die Identität mit der von Koenigs und Koerner[1] zuerst dargestellten α'-Oxychinolinsäure hin. Um jeden Zweifel zu beseitigen, habe ich einen Theil dieser Säure in eisessigsaurer Lösung im Rohr auf 250° erhitzt. Entgegen den Angaben von Koenigs und Geigy[2] findet bei dieser Temperatur Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure statt und es bildet sich die bei 300—301° C. schmelzende, in Wasser schwer lösliche α'-Oxynicotinsäure, welche entsprechend den Angaben der Verfasser keine Eisenchloridreaction mehr zeigt. Das Silbersalz dieser α'-Oxynicotinsäure lieferte bei der trockenen Destillation in vorzüglicher Ausbeute das α-Oxypyridin, welches nach entsprechender Reinigung den Schmelzpunkt 104—106° (Koenigs und Koerner geben denselben bei 105° an) zeigte und auch die charakteristische gelbrothe Eisenchloridreaction gab.

Nach diesen Beobachtungen ist es sicher festgestellt, dass das Oxydationsproduct meines Dioxychinolins die α-Oxychinolinsäure ist. Da diese Säure dabei in vorzüglicher Ausbeute entsteht (30 *g* Dioxychinolin gaben 20 *g* Säure), so ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass in meinem Dioxychinolin die zweite Hydroxylgruppe im Pyridinring und zwar in der α-Stelle enthalten ist, und dass dasselbe demnach die Constitution



besitzt.

[1] Berl. Ber. XVI, 2158.

[2] Berl. Ber. XVII, 589.

Die vorzügliche Ausbeute an α-Oxychinolinsäure lässt sich wohl nur dadurch erklären, dass die Beständigkeit des Benzolringes durch die in Orthostellung befindliche Hydroxylgruppe wesentlich vermindert ist, denn die bisher bekannt gewordenen Oxydationsversuche von α-Oxychinolinderivaten führten immer zu einer theilweisen oder vollständigen Zerstörung des Pyridinringes.

Trioxychinolin.

Das eben beschriebene B_1P_α-Dioxychinolin beansprucht ein besonderes Interesse, zumal sich diese Verbindung durch schmelzendes Ätznatron weiter hydroxyliren lässt und man so zu einem neuen Trioxychinolin gelangen kann.

Zur Darstellung des letzteren aus dem Dioxychinolin verfährt man in folgender Weise: Ein Theil reines Dioxychinolin wird mit der zehnfachen Menge Ätznatrons und etwas Wasser vermengt und in der Silberschale allmälig auf 380° erhitzt. Schon bei ungefähr 360° tritt lebhaftes, von Wasserstoffentwicklung begleitetes Aufschäumen ein, das sich nach einiger Zeit mässigt. Wird nach dem Erkalten die Schmelze in verdünnte Salzsäure eingetragen und die Lösung rasch abfiltrirt, so scheiden sich beim Erkalten gelblichweisse Kryställchen, welche zu Krusten vereinigt sind, aus. Nach mehrstündigem Stehen werden die Krystalle abgesaugt.

Die Reinigung dieses Körpers, welcher, wie ich gleich hier bemerken will, unreines Trioxychinolin ist, kann entweder durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Entfärben aus siedendem Wasser, oder vortheilhafter durch Überführung in das salzsaure Salz bewerkstelligt werden. Letzteres geschieht in der Weise, dass man die Verbindung in mässig concentrirter Salzsäure auflöst und diese Lösung entfärbt. Beim Erkalten scheiden sich aus der Flüssigkeit feine verfilzte Krystallnadeln der salzsauren Verbindung ab, welche nach dem Absaugen durch Diggeriren mit Wasser in das freie Trioxychinolin übergeführt werden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man dasselbe in langen, farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln, die von den gebräuchlichen Solventien kaum aufgenommen werden und sich beim Liegen an feuchter Luft allmälig braun

färben. Leicht löslich ist das Trioxychinolin nur in einer wässerigen Boraxlösung, ferner in Alkalien, gegen welche es ein ähnliches Verhalten zeigt, wie das Dioxychinolin.

Die Verbindung zeichnet sich durch einen intensiv süssen Geschmack aus. Die wässerige Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung, die durch Natriumcarbonat in eine gelbbraune übergeht. Auf 310° erhitzt, schmilzt der Körper unter starkem Schäumen und vorhergehender Zersetzung.

Die Analysen lieferten Zahlen, aus welchen die Formel $C_9H_7NO_3$ gerechnet wurde.

I. 0·225 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·084 *g* Wasser und 0·5034 *g* Kohlensäure.

II. 0·188 *g* Substanz lieferten bei $T = 18·5°$ und $B = 751$ *mm* 12 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_7NO_3$
	I.	II.	
C	61·02	—	61·01
H	3·69	—	3·95
N	—	8·23	7·91

Zur näheren Charakterisirung des Trioxychinolins habe ich einige Verbindungen desselben dargestellt.

Salzsäure Verbindung. Wie schon früher bemerkt, bildet dieselbe feine, verfilzte Krystallnädelchen, die sich aus der heissen Lösung des Trioxychinolins in Salzsäure ausscheiden. Die Substanz ist leicht zersetzlich, wird durch Wasser in ihre Componenten zerlegt und muss daher nach dem Absaugen rasch auf einer porösen Platte getrocknet werden. Auch diese Verbindung besitzt einen süssen Geschmack.

Die Chlorbestimmung zeigte, dass die Substanz nach der Formel $C_9H_7NO_3.HCl+2H_2O$ zusammengesetzt ist. Dafür spricht auch ein bei 150° ausgeführter Trockenversuch, den ich mit der lufttrockenen Substanz ausgeführt habe.

0·4515 *g* Substanz gaben 0·255 *g* Silberchlorid.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_3.HCl+2H_2O$
Cl	13·93	14·24

0·585 *g* Substanz zeigten beim Trocknen eine Abnahme von 0·269 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_3.HCl+2H_2O$
$HCl+2H_2O$	38·82	29·05

Acetylverbindung. Dieselbe entsteht bei anhaltender Einwirkung von Essigsäureanhydrid für sich, oder bei Gegenwart von geschmolzenem essigsauren Natron auf Trioxychinolin. Nach entsprechender Reinigung des Rohproductes durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Xylol erhält man ein Haufwerk von feinen, wolligen, glanzlosen Krystallnadeln, welche den Schmelzpunkt 225—228° (uncorr.) besitzen.

Die Analysen ergaben Zahlen, welche zeigen, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Eintritt von nur zwei Acetylresten stattfindet; eine Thatsache, die von vorneherein zu erwarten war, da das dem Trioxychinolin zu Grunde liegende Dioxychinolin bereits eine nichtacetylirbare Hydroxylgruppe besitzt[1].

0·217 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·47775 *g* Kohlensäure und 0·0902 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NO.(O.COCH_3)_2$
C	60·04	59·77
H	4·11	4·21

0·393 *g* Substanz gaben bei der directen Acetylbestimmung 0·1758 *g* Essigsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NO.(O.COCH_3)_2$
CH_3CO	32·02	32·95

Versuche, um die Stellung des dritten Hydroxyls im Trioxychinolin festzustellen, haben vorläufig ein negatives

[1] Wie schon bemerkt, ist das α-Hydroxyl nicht acetylirt worden. Es sei darauf hingewiesen, dass überhaupt kein Fall bekannt ist, wo das α-Hydroxyl acetylirt worden wäre.

Resultat ergeben, da ich kein Oxydationsmittel finden konnte, welches die Substanz in glatter Weise verändert. Wird zur Oxydation eine Kaliumpermanganatlösung in alkalischer oder saurer Lösung verwendet, so entsteht neben viel Oxalsäure eine kleine Menge einer syrupösen, amorph eintrocknenden sauren Substanz, welche allen Reinigungsversuchen widerstand. Durch Chromsäurelösung bei Gegenwart von Schwefelsäure wird die Substanz total verbrannt und ebenso erfolglos verläuft die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte der Eintritt der dritten Hydroxylgruppe ebenfalls im Pyridinring erfolgt sein, da sonst bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat α-Oxychinolinsäure entstanden wäre.

Während beim Dioxychinolin schon die Oxydation zu α-Oxychinolinsäure den Beweis lieferte, dass eine Condensation der Chinolinreste, entsprechend der Bildung von Diphenolen bei der Einwirkung schmelzenden Ätznatrons nicht erfolgt war, habe ich mich beim Trioxychinolin durch eine Zinkstaubdestillation, welche Chinolin lieferte, überzeugt, dass eine derartige Condensation auch beim Übergang des Dioxychinolins in Trioxychinolin nicht stattfand.

Die Darstellung des eben beschriebenen B_1P_α-Dioxyoxychinolins kann auch direct aus dem *o*-Oxychinolin durch Einwirkung von schmelzendem Ätznatron ausgeführt werden. Wie ich eingangs erwähnt habe, findet beim Verschmelzen des *o*-Oxychinolins mit Ätznatron bei ungefähr 380° eine lebhafte Reaction statt. Dieselbe mässigt sich nach kurzer Zeit und wird nun längere Zeit die Temperatur auf ungefähr 390—400° gehalten, so tritt abermals lebhaftes, mit Wasserstoffentwicklung begleitetes Aufschäumen ein und es beginnt der Eintritt der dritten Hydroxylgruppe in das vorgebildete Dioxychinolin. Das weitere Verfahren zur Abscheidung und Reinigung des Trioxychinolins geschieht in der schon beschriebenen Weise. Auch bei dieser Operation beträgt die Menge des gewonnenen Rohproductes ungefähr 70% des angewandten *o*-Oxychinolins.

Bei einiger Übung kann man das Schmelzen so regeln, dass man nach Belieben nur Dioxy-, oder nur Trioxychinolin erhält.

Die Hydroxylirung durch schmelzendes Ätznatron findet nicht allein beim *o*-Oxychinolin, sondern, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, auch beim *para*- und *ana*-Oxychinolin statt. Dabei werden auch Dioxy- und Trioxychinoline in guter Ausbeute gebildet, so zwar, dass diese Methode von allgemeiner Anwendbarkeit ist, um höher hydroxylirte Chinoline darzustellen. Über Versuche in dieser Richtung soll in nächster Zeit berichtet werden.

Herrn Prof. Weidel, mit dessen Unterstützung ich vorliegende Arbeit ausgeführt habe, spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. VIII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XIX. SITZUNG VOM 10. OCTOBER 1895.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, begrüsst die Classe bei Wiederaufnahme der Sitzungen nach den akademischen Ferien und heisst das neueingetretene Mitglied Herrn Prof. C. Grobben herzlich willkommen. Zugleich begrüsst derselbe Herrn Dr. Melchior Treub, Director des botanischen Gartens in Buitenzorg (Java). welcher die Sitzung als Gast mit seiner Anwesenheit beehrt.

Hierauf gedenkt der Vorsitzende der Verluste, welche die kaiserl. Akademie und speciell diese Classe seit der letzten Sitzung durch den Tod einiger hochverdienter Mitglieder erlitten hat, und zwar des ausländischen Ehrenmitgliedes Louis Pasteur in Paris (gestorben am 28. September l. J.); des inländischen correspondirenden Mitgliedes Prof. Moriz Willkomm in Prag (gestorben am 26. August l. J.) und des ausländischen correspondirenden Mitgliedes Prof. Sven Ludwig Lovén in Stockholm.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide an diesen Verlusten durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Ferner theilt der Vorsitzende mit, dass die wissenschaftliche Expedition S. M. Schiff »Pola« in das Rothe Meer am 7. d. M. den Hafen von Pola verlassen hat und dass dieselbe vor ihrer Abfahrt auf telegraphischem Wege von der kaiserl. Akademie zu reichen Erfolgen beglückwünscht wurde.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus: Herr Prof. C. Grobben in Wien für seine Wahl zum wirklichen Mitgliede, Herr Prof. W. Wirtinger in Innsbruck für seine

Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede, und die Herren Professoren M. Berthelot in Paris und W. Engelmann in Utrecht für ihre Wahl zu ausländischen correspondirenden Mitgliedern dieser Classe.

Herr Prof. Dr. Ign. Klemenčič in Graz dankt für die ihm zur Fortsetzung seiner Untersuchungen über den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch oscillatorische Entladungen gewährte nochmalige Subvention.

Der Secretär legt ein im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Buchdruckerei H. Mercy in Prag übersendetes Exemplar des Werkes: »Columbretes« vor.

Im Laufe der akademischen Ferien sind folgende Publicationen der Classe erschienen:

Sitzungsberichte, Bd. 103 (1895), Abtheilung I, Heft III—IV (März—April); Abtheilung II. a., Heft III—IV (März und April) und V—VI (Mai—Juni); Abtheilung II. b., Heft V—VII (Mai—Juli); Abtheilung III, Heft I—V (Jänner—Mai).

Monatshefte für Chemie, Bd. 16 (1895), Heft VI (Juni), VII (Juli) und VIII (August).

Se. Excellenz der k. k. Minister für Cultus und Unterricht, Herr Dr. Paul Freiherr v. Gautsch, setzt die kaiserl. Akademie der Wissenschaften von der am 2. October l. J. erfolgten Übernahme der Geschäfte dieses Ministeriums in Kenntniss.

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss der Süsswasserfische der Balkan-Halbinsel«.

Ferner übersendet Herr Hofrath Steindachner eine Abhandlung des Herrn Friedrich Siebenrock, Custos-Adjuncten am k. k. naturhistorischen Hofmuseum in Wien, betitelt: »Das Skelet der *Agamidae*«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität

in Czernowitz von Herrn Georg Gregor: »Über die Einwirkung von Jodäthyl auf β-resorcylsaures Kalium«.

Das c. M. Herr k. u. k. Oberst des Armeestandes Albert v. Obermayer übersendet eine Abhandlung: »Über die Wirkung des Windes auf schwach gewölbte Flächen«.

Das c. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet vier Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Über die Hydrazone des Fluorenons und seiner Substitutionsproducte«, von Guido Goldschmiedt und Franz Schranzhofer.
2. »Über eine neue, aus dem Isobutylidenhydrazin gewonnene Base«, vom a. o. Prof. Carl Brunner.
3. »Über Papaveraldoxim«, von Dr. Robert Hirsch.
4. »Chemische Untersuchung der Samen von *Nephelium lappaceum* und des darin enthaltenen Fettes«, von Max Baczewski.

Herr H. Zukal in Wien übersendet die II. Abhandlung seiner Arbeit: »Morphologische und biologische Untersuchungen über die Flechten«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Geologische Untersuchungen im östlichen Balkan und abschliessender Bericht über seine geologischen Arbeiten im Balkan«, von Prof. Dr. Franz Toula an der k. k. technischen Hochschule in Wien.
2. »Zum Problem der Wärmetheorie«, von P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
3. »Über die analytische Form der concreten statistischen Massenerscheinungen«, von Dr. Ernst Blaschke, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht ein Arbeit aus dem Laboratorium des Herrn Prof. Przibram in Czernowitz: »Zur Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutyrat«, von Carl Glücksmann.

Herr Dr. Friedrich Czapek, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit: »Über die Richtungsursachen der Seitenwurzeln und einiger anderer plagiotroper Pflanzentheile«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erzherzog Ludwig Salvator: »Columbretes«. Prag 1895; 4°.

Tillo, A. v., Expedition der kaiserl. russischen Geographischen Gesellschaft. Beobachtungen der russischen Polarstation an der Lenamündung. I. Theil. Astronomische und magnetische Beobachtungen 1882—1884, bearbeitet von V. Fuss, F. Müller und N. Jürgens. Anhang: 1. Drei Porträts; 2. Beschreibung der Lena-Expedition von A. Bunge; 3. Zwei Karten; 4. Bilder und 5. Ein Plan. Petersburg, 1895, Folio.

Über Tetraalkyldiamidoazonaphthalin

von

Dr. **Paul Cohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1895.)

Leitet man Stickoxyd in eine alkoholische Lösung einer tertiären Anilinbase, z. B. Dimethylanilin, so wirken zwei Moleküle Stickoxyd auf zwei Moleküle der letzteren derart ein, dass unter Wasser- und Sauerstoffbildung sich Tetramethyldiazobenzol bildet. Die Entstehung des letzteren hat dann secundäre Oxydationsproducte zur Folge.

Nach dieser Methode[1] wurden auch Homologe dargestellt, wo in den Amidogruppen die Wasserstoffe durch andere Alkyle wie Äthyl, Propyl, Butyl etc. ersetzt sind. Diese Azobasen wurden damals Azyline genannt.

Eine andere Bildungsweise dieser Azyline hat Noelting[2] später beobachtet, und zwar durch Versetzen einer Lösung des Diazochlorids des *p*-Dimethylamidoanilins $N(CH_3)_2C_6H_4N_2Cl$ mit einer Lösung von Dimethylanilin in Eisessig, ferner bei der Einwirkung von Jodmethyl auf *p*-Amidobenzolazo-*p*-Dimethylanilin $C_{14}H_{16}N_4$. Im Anschluss an die oben mitgetheilten Versuche habe ich eine analoge Reaction in der Naphthalinreihe unternommen und Derivate erhalten, die als Alkylderivate eines Diamidoazonaphthalins zu betrachten sind. Ihre basischen Eigenschaften sind jedoch weit schwächer als jene der Anilin-

[1] Lippmann und Fleissner, Monatshefte, 1882 und 1883.

[2] Berichte, 18.

reihe und werden bei den höheren Gliedern der Reihe wie beim Tetrapropylderivat vollkommen eliminirt, so dass ich mich hier hauptsächlich auf die Darstellung und Beschreibung der Tetramethyl- wie Tetraäthylderivate beschränke.

Das für diese Reaction nöthige Stickoxyd wurde nach bekannter Methode aus Kupfer und verdünnter Salpetersäure gewonnen und in einem Gasometer angesammelt. Aus diesem wurde es durch eine kleine Waschflasche, die mit wenig Wasser gefüllt war, in eine Serie Drechsler'scher Waschflaschen gedrückt, welche hinter einander aufgestellt sind und die mit den alkoholischen Lösungen der Naphthylalkylamine beschickt werden. Lange Verbindungsschläuche sind zu vermeiden, da dieselben bei der langen Zeitdauer des Einleitens stark angegriffen werden. In jeder Secunde sollen ungefähr 1 bis 2 Gasblasen entweichen und soll die Gasentwicklung eine möglichst continuirliche sein, da sonst durch Luftzutritt secundäre Zersetzungen eintreten können, welche die Reinheit des Productes beeinträchtigen können.

Tetramethyldiamidoazonaphthalin α.

Das für diese Reaction benützte α-Dimethylnaphthylamin wurde nach Hantzsch[1] durch Erhitzen von salzsaurem Naphthylamin mit Methylalkohol unter Druck bei 170—180° dargestellt. Das nach dem Übersättigen mit Lauge erhaltene Öl fluorescirt violett und zeigte den constanten Siedepunkt 272°. Leitet man nun in die alkoholische Lösung dieser Base Stickoxyd, so färbt sich die Lösung Anfangs röthlich, nach einigen Tagen roth und man bemerkt deutlich die Absorption des Gases, welche durch häufiges Schütteln sehr gefördert wird. Nach 2—3 Wochen beginnt eine ölige Ausscheidung, die nach Zusatz von Alkohol nach kurzer Zeit fest wird. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Weingeist und leitet in das Filtrat neuerdings Gas ein, wo dann bald wieder eine Ausscheidung beobachtet wird. Das zuerst erhaltene Product stellt eine braunrothe, dichroitische, krystallinische Substanz vor; der später erhaltene Niederschlag ist weniger roth gefärbt, das Endproduct schliesslich schwarz.

[1] Berichte, 13.

Herr Dr. Hlawatsch am mineralogischen Institute der Wiener Universität (Prof. Schrauf) war so gefällig, die Verbindung mikroskopisch zu untersuchen und mir hierüber Folgendes mitzutheilen: »Das Azylin zeigt Körner mit geflossenen Flächen und von rother Farbe. Messungen daran vorzunehmen liess die Ausbildung der Krystalle nicht zu. Zudem sind noch andere Substanzen, so offenbar die unten besprochene Äthylverbindung,[1] ferner lange undurchsichtige Nadeln beigemengt«.

Das Azylin wurde zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt, in welchem Lösungsmittel es sehr schwer löslich ist, so dass es vortheilhafter ist, grössere Mengen in Chloroform zu lösen und mit Alkohol zu fällen. Mit Salzsäure entsteht eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Wasser kirschroth wird. Bei 140° sintert die Substanz, im Capillarröhrchen erhitzt, zusammen, um bei 145° zu einer rothbraunen Flüssigkeit zu schmelzen.

0·1890 *g* gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·543 *g* Kohlensäure und 0·1148 *g* Wasser.

0·3199 *g* gaben bei 21° und 750 *mm* Barometerstand 42·5 cm^3 feuchtes Stickgas.

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{34}N_4$
C.....	78·39	78·23
H.....	6·74	6·52
N.....	15·23	15·21

Da mit Mineralsäuren keine Salze zu erzielen sind, da diese durch Wasser bereits zersetzt werden, so wurde die Darstellung des pikrinsauren Salzes versucht.

Pikrat. Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer solchen von Pikrinsäure fällt die Verbindung in feinen gelbbraunen Nädelchen, die in Alkohol, Benzol etc. in Kochhitze sehr wenig löslich sind.

Im Capillarröhrchen beginnen dieselben bei 158° zu schmelzen und zersetzen sich bei 180° unter stürmischem Aufbrausen.

[1] Es ist nicht ausgeschlossen, dass der verwendete Methylalkohol kleine Mengen Äthylalkohol enthielt.

0·137 *g* lieferten 0·261 *g* Kohlensäure und 0·0514 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{24}N_4 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$
C.....	52·56	52·3
H	4·16	3·64

Reduction des Tetramethyldiamidoazonaphthalin (α).

Die relative Stellung des Restes $N(CH_3)_2$ zum Azostickstoff in dem oben genannten Derivate ist nicht bekannt. Wenn es nun nach den Untersuchungen von Lippmann und Fleissner bewiesen ist, dass in den analogen Phenylderivaten diese beiden Reste in der Parastellung 1, 4 stehen[1] und der Analogieschluss hier erlaubt war, so war es doch wünschenswerth, hiefür den Beweis exact zu führen.

Durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand sollte sich das Azylin nach folgender Gleichung spalten:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6N = NC_{10}H_6 \\ (CH_3)_2N \quad N(CH_3)_2 \end{matrix} + 4\,H = 2\,C_{10}H_6 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

in zwei Moleküle Amidodimethylnaphthylamin. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung ist von Paul Friedländer und P. Welmans[2] nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt worden durch Reduction der correspondirenden Nitrosoverbindung und durch Spaltung der Azokörper, welche sich durch Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf essigsaures Dimethylnaphthylamin bilden. Diese Amidoverbindung wird mit gutem Rechte von Friedländer und Welmans als Paraverbindung angesehen. War nun dies durch Reduction erhaltene Product mit dem hier angeführten identisch, so folgt hieraus zweifellos die Parastellung der beiden Substituenten im Azylin.

Das Azylin wurde in stark salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür versetzt, wobei bald vollständige Entfärbung der Lösung eintrat, und ein farbloses Zinndoppelsalz gefällt wurde. Dieses

[1] Monatshefte, 1883.

[2] Berichte, 1888, S. 3123.

wurde von der überschüssiges Chlorür enthaltenden Lösung abgetrennt, durch Schwefelwasserstoff entzinnt und die Lösung eingeengt. Durch Fällen mit Lauge, Extrahiren mit Äther wurde ein gelbliches Öl erhalten, das sich an der Luft ziemlich bald dunkel färbte und zersetzte. Zum Zwecke der Identificirung wurde dasselbe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das entsprechende Acetylderivat verwandelt, welches sich schwer in Äther, leichter in Alkohol löst und aus ersterem Mittel in Form von weissen Blättchen erhalten wurde, die scharf bei 194° schmelzen und sich mit dem von Friedländer und Welmans erhaltenen Präparat identificiren liessen.

0·1507 *g* gaben 0·4087 *g* Kohlensäure und 0·1008 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NHC_2H_3ON(CH_3)_2$
C.....	73·94	73·63
H.....	7·43	7·03

Nitroderivat. Da Salpetersäure heftig auf das Azylin einwirkt und selbst verdünnte Säure den grössten Theil in der Wärme oxydirt, so wurde die Substanz in concentrirte, auf 0° abgekühlte Säure eingetragen. Nach Verdünnen mit Wasser fällt ein rothbrauner flockiger Niederschlag, der nach vollständigem Auswaschen und Trocknen kleine, glänzende, braune Nädelchen vorstellt, die in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln Alkohol, Benzol, Xylol, Chloroform, Essigsäure etc. schwer löslich sind. Dieselben schmelzen im Capillarrohr unter Zersetzung.

Der Analyse nach wäre diese Verbindung als ein Gemenge von Mononitro- und Dinitrodimethylnaphthylamin zu betrachten, das durch Umkrystallisiren schwer zu trennen ist.

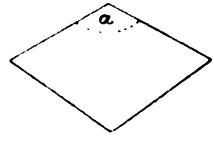
0·1846 *g* lieferten 0·4233 *g* Kohlensäure und 0·0715 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6\begin{cases}NO_2\\N(CH_3)_2\end{cases}$	$C_{10}H_5\begin{cases}(NO_2)_2\\N(CH_3)_2\end{cases}$
C.....	62·53	66·66	55·17
H.....	4·31	5·55	4·21

Tetraäthyldiamidoazonaphthalin.

Das für diese Reaction benöthigte α-Diäthylnaphthylamin wurde zuerst nach den Angaben von Smith durch Einwirkung von Bromäthyl auf alkoholisches Naphthylamin bei 120° darzustellen versucht, allein mit negativem Erfolg. Erst nach den Angaben von Paul Friedländer und Welmans[1] gelang es, durch Einwirkung des Alkyljodids auf α-Naphthylamin und einer concentrirten Kalilauge unter Druck bei 120° ein wasserhelles, bei 284° C. siedendes Präparat, das reine Diäthylnaphthylamin zu erzielen.

Beim Einleiten von Stickoxyd in eine alkoholische Lösung der Base macht man ähnliche Erfahrungen wie bei der Methylverbindung. Die ersten Niederschläge sind roth gefärbt, die späteren dunkeln rasch nach und sind in Alkohol noch schwerer löslich wie das oben erwähnte Azylin. Herr Dr. Hlawatsch theilt mir über diese aus Alkohol erhaltenen Krystalle Folgendes mit: »Dieselben zeigen wesentlich rhombischen Querschnitt des Prismas bei tafelförmiger Entwicklung. Das stumpfe Eck α weist den Normalwinkel 49° 20′ auf. Hie und da finden sich auch Krystalle mit einer Abstumpfung des spitzen Eckes. Die Tafeln sind jedoch nicht oben und unten von ebenen Flächen abgeschlossen, sondern scheinen auf beiden Seiten geschlossene Pyramidenflächen zu besitzen, deren Winkel nicht messbar sind. Die Auslöschung der Krystalle scheint parallel den Diagonalen zu sein, was auf einen trisymmetrischen oder monosymmetrischen Bau schliessen lässt; eine genaue Messung ist der gerundeten Oberfläche halber undurchführbar. Die rothgelben Krystalle besitzen einen ausgesprochenen Dichroismus, der sich in einer stärkeren Absorption der Strahlen, welche parallel der längeren Diagonale des Rhombus schwingen, kund gibt.«



Mit Salzsäure entsteht eine blaue Färbung, auf Zusatz von Wasser verschwindet dieselbe unter Abscheidung der Base.

[1] Berichte, 1888.

Die letztere schmilzt im Capillarrohr bei 143° zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

0·1551 *g* gaben 0·4493 *g* Kohlensäure und 0·1040 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{32}N_4$
C.....	79·00	79·26
H	7·45	7·54

Pikrat. Dasselbe ist durch Vermischen einer heissen alkoholischen Lösung des Azylins mit Pikrinsäure in derselben Weise wie die Methylverbindung erhältlich. Kleine rothbraune, glänzende Nadeln, die in Alkohol wie in den sonst üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind, im Capillarrohr bei 200° unter stürmischem Aufbrausen nach vorangegangener Schwärzung schmelzen.

0·177 *g* gaben 0·3503 *g* Kohlensäure und 0·076 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{32}N_4 2C_6H_2(NO_2)_3OH$
C.....	53·93	54·42
H.....	4·76	4·31

Verhalten des Dipropylnaphthylamins[1] gegen Stickoxyd.

Dieses tertiäre, bisher noch nicht abgeschiedene Naphthylamin wurde genau wie die Äthylverbindung durch Erhitzen von Naphthylamin (α), Ätzkali, Wasser mit normalem Propyljodid bei 180° unter Druck dargestellt.

Die in üblicher Weise mit Lauge ausgeschiedene Base bildet ein dickes Öl von schwachem, aber anhaftendem Geruch, dessen Siedepunkt über 300° C. liegt. Sie scheint nicht vollständig unzersetzt destillirbar, da das Destillat mehr oder weniger gefärbt erscheint. Das specifische Gewicht der Base war bei 20° 0·9935.

0·1914 *g* gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·5948 *g* Kohlensäure und 0·1574 *g* Wasser.

[1] Dasselbe ist meines Wissens noch nicht beschrieben worden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{21}N$
C.....	85·27	84·5
H	9·13	9·2

Die Salze sind weiters ölig und werden erst nach einiger Zeit fest.

Chlorhydrat. Weisse, in Salzsäure schwer lösliche Nadeln.

0·2966 *g* erforderten nach Volhard zur Fällung 10·6 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Silberlösung.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{21}NHClH_2O$
Cl	12·7	12·61

Jodhydrat. Krystallisirt aus jodwasserstoffsaurer Lösung in gelblich verfilzten Nadeln.

0·322 *g* erforderten zur Fällung nach Volhard 9 *cm*³ $^1/_{10}$ Silbersolution.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{21}NHJ$
J	35·49	35·7

Chloroplatinat. Beim Fällen einer salzsauren Lösung mit Platinchlorid entsteht ein blassgelber Niederschlag, der bei genügenden Mengen freier Salzsäure und vorsichtigem Erwärmen krystallinisch wird und sich orangegelb färbt. Erhitzt man stärker, so tritt bei anscheinender Reduction Missfärbung ein. Beim Erhitzen im Capillarrohr wird es bei 160° geschwärzt, um sich bei 212° unter starken Aufbrausen zu zersetzen. Lufttrocken ist das Salz krystallwasserfrei.

0·3962 *g* gaben geglüht 0·0888 *g* Platin.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{21}N)_2PtCl_6H_2$
Pt.....	22·41	22·51

Wird nun eine alkoholische Lösung des Dipropylnaphthylamins der Einwirkung des Stickoxyds ausgesetzt, so färbt sich

diese bald roth und gibt mit Salzsäure eine ähnliche Reaction wie die vorher beschriebenen Azyline. Der Process ist indessen sehr träge und es erfolgt erst nach mehreren Wochen eine Ausscheidung. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen bleibt ein dunkelvioletter, anscheinend krystallinischer Niederschlag zurück, der in Alkohol, Chloroform, Benzol etc. unlöslich ist und desshalb nicht umkrystallisirt werden konnte. Die erste erhaltene Fraction ergab gereinigt bei der Analyse C 75·50, H 4·84, während die Verbindung $C_{32}H_{40}N_4$ C 80·0, H 8·3 verlangt. Es müssen wahrscheinlich sauerstoffhältige Körper entstanden sein, welche das Azylin verunreinigen und die durch Krystallisation nicht getrennt werden konnten. Ähnliche Fractionen ergeben sich bei der langen Einwirkung des Stickoxydes auf die Methyl- wie Äthylverbindungen. Vielleicht gelingt es noch, der Schwierigkeiten der Reinigung dieser Verbindungen Herr zu werden!

Versuche über die Darstellung der Azyline aus tertiären β-Naphtylaminen sind noch nicht abgeschlossen.

Über Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure

(II. Abhandlung)

von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1895.)

Dimethylisonitrosomalonamid.

$$C_5H_9N_3O_3 \text{ oder } \begin{matrix} CONHCH_3 \\ | \\ C = NOH \\ | \\ CONHCH_3. \end{matrix}$$

Die vor Kurzem beschriebene Dimethylviolursäure oder der Dimethylisonitrosomalonylharnstoff[1] wird von Alkalien sehr leicht zersetzt; ein geringer Überschuss von Alkali reicht hin, die Anfangs entstehenden violetten Salze zu entfärben, wobei der auftretende Methylamingeruch eine weitergehende Spaltung andeutet.

Zur Isolirung der Einwirkungsproducte werden einige Gramme der Verbindung mit dem doppelten Gewichte Ätzkali und wenig Wasser am Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit gelblich geworden ist, dann wird mit Essigsäure neutralisirt, wobei lebhafte Kohlendioxydentwicklung eintritt, und die eingeengte Lösung mit starkem Alkohol gefällt. Das Anfangs syrupförmig ausfallende Kalisalz wird beim Aufgiessen von neuem Alkohol bald krystallinisch; durch Auflösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol wird es gereinigt. Es bildet dann glänzende Blättchen oder bei freiwilliger Verdunstung der

[1] Monatshefte für Chemie, 16, 25.

Lösung über Schwefelsäure grosse dicke Tafeln. Das Salz hat alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des isonitrosomalonsauren Kaliums; auch die rothe Eisenreaction zeigt die Lösung, wie dies von der Nitrosomalonsäure angegeben wird. Behufs der Analyse muss das Salz vorsichtig bei höchstens 110° getrocknet werden, da sonst Verpuffung eintritt, auch darf das Abrauchen nur mit verdünnter Schwefelsäure geschehen.

I. 0·342 *g* lufttrockene Substanz verloren 0·0145 *g* Wasser und gaben 0·272 *g* K_2SO_4, entsprechend 0·1219 *g* Kalium.
II. 0·4609 *g* Substanz gaben 0·0185 *g* Wasser ab und hinterliessen 0·366 *g* K_2SO_4, entsprechend 0·1641 *g* Kalium.

	Berechnet für $C_3HK_2NO_5+1^1/_2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	4·13%	4·24	4·01
K	35·78	35·64	35·82

In einem anderen Versuche wurde Dimethylviolursäure mit Kalilauge erwärmt und durch die Flüssigkeit ein Luftstrom gesaugt, der eine Peligot'sche Röhre mit Salzsäure passiren musste. Nach dem Verdampfen der Säure und Zusatz von Platinchlorid wurden die charakteristischen sechsseitigen Blättchen des Methylaminplatinchlorides ohne jede Beimengung von Platinsalmiak erhalten.

Die Dimethylviolursäure zerfällt mithin, wie dies nach dem Verhalten der nicht methylirten Säure kaum anders zu erwarten war,[1] in Isonitrosomalonsäure, Kohlensäure und Methylamin nach der Gleichung:

$$C_6H_7N_3O_4+3\,H_2O = C_3H_3N_3O_5+CO_2+2\,CH_3.NH_2.$$

Wesentlich anders verläuft der Process bei gemässigter Einwirkung von Ätzbaryt.

Die fein geriebene Dimethylviolursäure wird in kochendem Wasser gelöst und dazu eine heisse concentrirte Lösung des dreifachen Gewichtes von krystallisirtem Barythydrat auf einmal gegeben und gekocht. Die Anfangs violette Flüssigkeit wird

[1] A. Baeyer, Annal. Chem. Pharm., *131*, 292.

nach kurzem Kochen weiss, während sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag ausscheidet; gleichzeitig tritt starker Methylamingeruch auf. Der Niederschlag, der nur aus kohlensaurem Baryum besteht, wird abfiltrirt und heiss ausgewaschen, aus dem Filtrate das gelöste Baryum durch schwach überschüssige Schwefelsäure gefällt, der Barytniederschlag abfiltrirt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt. Beim Erkalten werden Krystallwarzen erhalten, während in der Mutterlauge Methylaminsulfat verbleibt.

Der neue Körper bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist feine weisse Nadeln, die zu lockeren Drusen zusammengelagert sind und bei 228° (uncorrigirt) schmelzen. Die Analyse führt zur Formel des Dimethylisonitrosomalonamides.

Analyse:

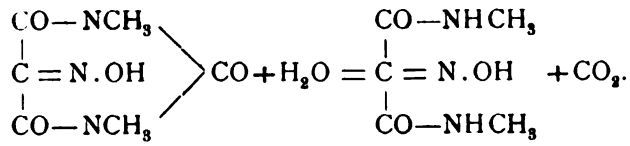
I. 0·1688 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung im Bajonnetrohr 0·232 *g* CO_2 und 0·090 *g* H_2O, entsprechend 0·06326 *g* Kohlenstoff und 0·010 *g* Wasserstoff.

II. 0·2101 *g* Substanz lieferten 0·290 *g* CO_2 und 0·112 *g* H_2O, entsprechend 0·0777 *g* Kohlenstoff und 0·0124 *g* Wasserstoff.

III. 0·1525 *g* Substanz gaben 34·6 *cm*³ Stickstoff bei 21° und 746·5 *mm* Barometerdruck, entsprechend 0·04057 *g* Stickstoff.

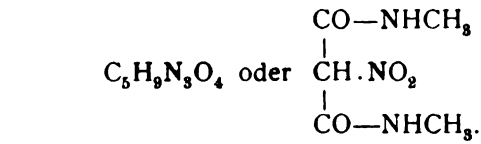
	Berechnet für $C_6H_9N_3O_3$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	72	37·73	37·48	37·64	—
H_9	9	5·66	5·92	5·92	—
N_3	42	26·42	—	—	26·60
O_3	48	30·19	—	—	—
Mol. =	159	100·00			

Der Process der Barytwirkung vollzieht sich im Wesentlichen nach folgendem Schema:



Nebenbei wird ein Theil weiter zersetzt, wobei Methylamin und Kohlensäure auftreten; denn die Menge des bei der Reaction gebildeten kohlensauren Baryums beträgt stets mehr als einem Moleküle abgespaltener Kohlensäure entsprechen würde.

Dimethylnitromalonamid.



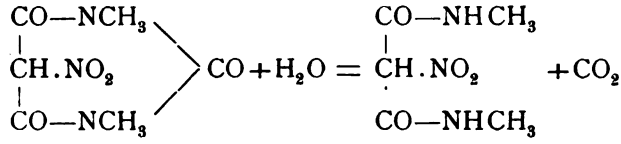
Zur Darstellung dieser Verbindung wird ein Theil Dimethyldilitursäure[1] in heissem Wasser gelöst und mit der dreifachen Menge von Barythydrat, ebenfalls in kochendem Wasser gelöst, versetzt und gekocht. Wenn die gelbe Farbe der Flüssigkeit nicht nach wenigen Minuten verschwindet, so gibt man noch etwas Barythydrat zu. Auch hierbei scheidet sich unter Methylaminentwicklung ein schwerer krystallinischer Niederschlag von Baryumcarbonat ab; man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit rein weiss geworden ist, was höchstens 10—15 Minuten in Anspruch nehmen darf. Aus der Reactionsflüssigkeit kann man den neugebildeten Körper als solchen oder in Form seines Barytsalzes abscheiden.

In letzterem Falle leitet man nach erfolgter Zersetzung Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit, filtrirt, engt das Filtrat ein und fällt mit starkem Alkohol, wodurch das Barytsalz der neuen Säure krystallinisch ausfällt. Man kann auch vom gebildeten Baryumcarbonate absaugen, das Filtrat durch Zusatz von Schwefelsäure vom Baryte befreien und die Flüssigkeit eingengen, wodurch beim Erkalten das Ganze zu einem dicken Brei äusserst feiner, radial angeordneter Nadeln von blendend weisser Farbe erstarrt.

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 34.

Nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist der neue Körper analysenrein; er bildet getrocknet einen papierähnlichen Filz von äusserst zarten Nadeln, die sich leicht zu einer lockeren wolleähnlichen Masse zertheilen lassen.

Der neue Körper stellt, wie die untenstehenden Analysen ausweisen, das Dimethylnitromalonamid dar, das aus der methylirten Dilitursäure durch Wasseraufnahme und Kohlensäureaustritt entstanden ist:



Aber auch bei dieser Spaltung verlaufen Nebenreactionen, welche das Auftreten von Methylamin und Kohlensäure zur Folge haben; das Gewicht des erhaltenen Baryumcarbonats ist stets grösser als obiger Gleichung entspricht.

Auf weniger umständliche Weise und in besserer Ausbeute erhält man das Dimethylnitromalonamid, wenn man die Dilitursäure mit dem zweifachen Gewichte Ätzkali in ziemlich concentrirter Lösung zusammenbringt, bis zur Bildung des Kalisalzes erwärmt und nun mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Sobald das Kalisalz sich aufgelöst hat, respective zersetzt ist, säuert man mit Salzsäure an, wobei unter starker Kohlensäureentwicklung die Abscheidung des Amides erfolgt. Die Ausbeute beträgt 70—80 % der angewandten Dilitursäure, oft erhält man aus der abgesaugten Mutterlauge durch Eindampfen noch weitere kleine Mengen des Körpers.

Die lufttrockene Substanz erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust.

Analysen:

I. 0·218 *g* Substanz gaben, im Bajonnetrohr[1] verbrannt, 0·2745 *g* CO_2 und 0·1015 *g* H_2O, entsprechend 0·07486 *g* Kohlenstoff und 0·01128 *g* Wasserstoff.

II. 0·1865 *g* Substanz gaben 39·6 *cm*³ Stickstoff bei 15° und 740 *mm* Barometerdruck, entsprechend 0·04514 *g* Stickstoff.

[1] Bei der Verbrennung im offenen Rohre wurden wegen zu heftiger Zersetzung fehlerhafte Zahlen erhalten.

III. 0·218 *g* Substanz gaben 0·273 *g* CO_2 und 0·1018 *g* H_2O, entsprechend 0·07445 *g* Kohlenstoff und 0·0113 *g* Wasserstoff.

	Berechnet für $C_5H_9N_3O_4$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_5	60	34·29	34·34	—	34·15
H_9	9	5·14	5·17	—	5·18
N_3	42	24·00	—	24·20	—
O_4	64	36·57	—	—	—
Mol. =	175	100·00			

Das Dimethylnitromalonamid ist in kaltem Wasser etwas schwerer, in heissem sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, Äther und Benzol; durch Äther kann es bei wiederholtem Ausschütteln der wässerigen Lösung entzogen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 156° (uncorrigirt). Das Nitromalonamid ist eine ausgesprochene, einbasische Säure, reagirt in wässeriger Lösung stark sauer, treibt Kohlensäure und salpetrige Säure aus ihren Salzen aus und bildet selbst mit den Alkalien neutral reagirende Salze.

Da die Dimethyldilitursäure aus der entsprechenden Violursäure durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten wird, so liess sich ein gleicher Verlauf auch bei dem oben beschriebenen Dimethylisonitrosomalonamid erwarten. Dasselbe ging in der That bei der Behandlung mit starker Salpetersäure am Wasserbade in die Nitroverbindung über, welche leicht durch Eigenschaften und Schmelzpunkt erkannt werden konnte.

Dimethylnitromalonamidbaryum. $(C_5H_8N_3O_4)_2Ba+H_2O$.

Diese Verbindung kann, wie erwähnt, direct aus der Einwirkungsflüssigkeit von Barythydrat auf die Dimethyldilitursäure erhalten werden, reiner jedoch, wenn man das freie Nitromalonamid mit Baryumhydrat neutralisirt und das eingeengte Filtrat entweder in absoluten Alkohol giesst oder langsam über Schwefelsäure verdunsten lässt. In ersterem Falle erhält man ein Krystallpulver, das unter dem Mikroskope etwas gestreckte sechsseitige Tafeln zeigt. Bei langsamer Krystalli-

sation bilden sich dicke flächenreiche Prismen, welche zu Drusen vereinigt sind.

Das Barytsalz ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich und reagirt neutral. Essigsäure lässt das Salz unverändert, auf Zusatz von Mineralsäure zur wässerigen Lösung scheidet sich das freie Nitromalonamid in den überaus charakteristischen Krystallnädelchen ab.

Die Analysen stimmen am besten zur Formel

$$(C_5H_8N_3O_4)_2Ba + H_2O.$$

Analysen:

I. 0·2382 *g* exsiccatortrockene Substanz verloren bei 115° 0·0089 *g* Wasser und gaben 0·1093 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·06427 *g* Baryum.

II. 0·266 *g* Substanz gaben, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, 0·122 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·07173 *g* Baryum.

III. 0·239 *g* Substanz lieferten, mit Bleikaliumchromat verbrannt, 0·204 *g* CO_2 und 0·0737 *g* H_2O, entsprechend 0·0556 *g* Kohlenstoff und 0·00818 *g* Wasserstoff.

IV. 0·388 *g* Substanz verloren bei 115° 0·0133 *g* H_2O und gaben 0·1782 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·10477 *g* Baryum.

	Berechnet für $(C_5H_8N_3O_4)_2Ba+H_2O$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	23·86%	—	—	23·29	—
H	3·58	—	—	3·42	—
Ba	27·24	26·98	26·97	—	27·00
H_2O	3·58	3·74	—	—	3·43

Dimethylnitromalonamidkalium. $C_5H_8KN_3O_4$.

Zur Herstellung des Kaliumsalzes wurde die erwärmte concentrirte Lösung des Dimethylnitromalonamids genau mit Kalilauge neutralisirt, die Flüssigkeit eingeengt und der syrupförmige Rückstand mit absolutem Alkohol gefällt, der weisse, krystallinische Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Er bildete danach eine schimmernde Krystallmasse, die unter dem Mikroskope lange, schmale, schief abgeschnittene Nadeln darstellte. Das Salz verlor, exsiccator-

trocken, bei 100° nichts an Gewicht; zur Analyse wurde es mit verdünnter Schwefelsäure abgeraucht, wobei wegen des starken Schäumens Vorsicht nothwendig ist.

0·1539 *g* Substanz gaben 0·0625 *g* K_2SO_4, entsprechend 0·028 *g* Kalium.

	Berechnet für $C_5H_8KN_3O_4$	Gefunden
K.....	18·31%	18·20

Die wässerige Lösung gibt mit Bleiacetat einen weissen glänzenden Niederschlag, mit Silbernitrat eine weisse amorphe Fällung, die sich bald durch Reduction schwärzt.

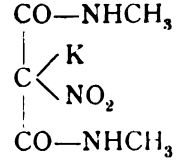
Dimethylnitromalonamidkupfer. $(C_5H_8N_3O_4)_2Cu$.

Das Kupfersalz wird leicht durch Fällung der nicht zu verdünnten Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfervitriol als krystallinischer Niederschlag erhalten, der nach dem Abfiltriren und Trocknen eine lichthimmelblaue Masse darstellt; einmal wurden auch grössere, anscheinend octaëdrische Krystalle erhalten. In Wasser, besonders heissem, ist die Verbindung merklich löslich.

0·145 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·028 *g* Kupferoxyd, entsprechend 0·02234 *g* Kupfer.

	Berechnet für $(C_5H_8N_3O_4)Cu$	Gefunden
Cu	15·37%	15·41

Über die Constitution dieser Salze kann wohl kein Zweifel sein, wenn man die Dilitursäure als echte Nitroverbindung gelten lässt; dem Kaliumsalze z. B. kommt die Formel



zu. Die Richtigkeit dieser Anschauung wird noch durch die untenstehende Thatsache erhärtet, dass die Chlor- und Brom-

substitutionsproducte der Dimethyldilitursäure ihren sauren Charakter vollständig eingebüsst haben.

Auf keine Weise wollte es bisher gelingen, aus dem vorstehend beschriebenen Dimethylamide der Nitromalonsäure diese selbst oder die allenfalls durch Kohlensäureabspaltung zu erwartende Nitroessigsäure zu erhalten. Von der Nitromalonsäure sind bisher durch Franchimont und Klobbie[1] nur die Ester dargestellt worden, welche ebenfalls sauren Charakter besitzen, da sie sich in Laugen leicht lösen und krystallisirte Ammonsalze geben.

Das Amid wurde der Behandlung von Basen und rauchender Salpetersäure unterworfen, von welch letzterer angegeben wird, dass sie die Monoalkylderivate der Säureamide leicht unter Entbindung von Stickoxydul zerlegt; doch konnten keine fassbaren Producte erhalten werden.

Ebenso erfolglos war das Kochen mit Salzsäure, Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, die Einwirkung von salpetriger Säure etc.; stets blieb das Amid entweder unangegriffen oder wurde weiter in unfassbare Producte verwandelt. Dieselben negativen Resultate ergaben sich, als statt des Amides die Dimethyldilitursäure genommen wurde.

Spaltung des Dimethylnitromalonamides durch Salzsäure.

Glatt verläuft dagegen die Spaltung des Amides (je 2 *g*) durch mässig concentrirte Salzsäure (5 cm^3), wenn man beide Körper im Rohr auf 110° erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck, das entweichende Gas ist Kohlendioxyd. Der Inhalt mehrerer Röhren wurde vereinigt und destillirt; das Destillat roch nach Ameisensäure und gab auch alle für diese Säure charakteristischen Reductionsproben (Silbernitrat, Sublimat). Mit Lauge neutralisirt und eingedampft, wurde ein Rückstand erhalten, der, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, Kohlenoxyd gab. Der stark saure Destillationsrückstand gab ebenfalls intensive Reduction mit Silbernitrat und augenblickliche Abscheidung von Kupferoxydul mit Fehling'scher

[1] Recueil des traveaux chimiques des Pays-Bas, *8*, 283; Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, III. Aufl., I. Bd., 653.

Lösung, so dass wohl das Vorhandensein von Hydroxylamin angenommen werden musste. Eine Probe des Rückstandes wurde mit Platinchlorid gefällt, wodurch sich die charakteristischen sechsseitigen Blättchen des Methylaminplatinchlorides ergaben; Salmiak war, wie die mikroskopische Untersuchung des Niederschlages lehrte, auch nicht in Spuren vorhanden. Zum Überflusse wurde in dem getrockneten Platinsalze der Platingehalt bestimmt.

0·364 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·1497 *g* Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	41·23%	41·13

Um den obigen Nachweis des Hydroxylamins noch sicherer zu machen, wurde der Rest der salzsauren Lösung mit etwas Dimethylalloxan am Wasserbade erwärmt. War Hydroxylamin vorhanden, so musste hierbei Dimethylviolursäure entstehen, die leicht an der Färbung ihrer Salze zu erkennen war. In der That schieden sich alsbald die bekannten Nadeln von Dimethylviolursäure mit allen ihren Eigenschaften ab.

Das Dimethylnitromalonamid wird beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck unter Aufnahme von Wasser glatt in Ameisensäure, Kohlensäure, Methylamin und Hydroxylamin zersetzt, gemäss der Gleichung:

$$CHNO_2(CONHCH_3)_2 + 3\,H_2O = \\ = CH_2O_2 + 2\,CO_2 + 2\,CH_3.NH_2 + NH_3O.$$

Vielleicht bildet sich intermediär Nitromethan, auf das oft bei den Zersetzungen gefahndet wurde, und welches dann weiter beim Erhitzen in Ameisensäure und Hydroxylamin zerfällt (V. Meyer, Locher [1]).

Das oben vorgeschlagene Verfahren zur Nachweisung von Hydroxylamin kann vielleicht in concreten Fällen benützt werden; allerdings ist es unbequem, weil Dimethylalloxan nicht immer zur Hand ist. Die Reaction ist ziemlich empfindlich; 5 *mg* Hydroxylaminchlorhydrat geben, mit etwas Wasser und einem

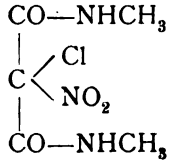
[1] Annal. Chem. Pharm., *180*, 164.

Körnchen Dimethylalloxan im Schälchen erwärmt, eine Lösung, die auf vorsichtigen Zusatz von Alkali die violette Färbung der violursauren Salze auf das Deutlichste erkennen lässt.

Wird statt des Dimethylnitromalonamides die methylirte Dilitursäure mit Salzsäure unter Druck erhitzt, so scheint der Process vollständig anders zu verlaufen; einmal wurde dabei ein in feinen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 148—149° erhalten, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

Dimethylchlornitromalonamid.

$C_5H_8ClN_3O_4$ oder



Es wurde auch der Versuch gemacht, das Dimethylnitromalonamid durch Erhitzen mit Chlorkohlenoxyd in Benzollösung in Dimethyldilitursäure zurückzuverwandeln.[1] Als die Benzollösungen beider Körper vermischt wurden, fiel nach Kurzem ein krystallinischer Niederschlag aus, der, wie sich bald zeigte, nicht durch das Chlorkohlenoxyd, sondern durch etwas beigemengtes freies Chlor entstanden war.

Sehr leicht und in quantitativer Ausbeute erhält man den Körper, wenn man Chlor in die wässerige Lösung des Dimethylnitromalonamides bis zur beginnenden Gelbfärbung leitet und dann in mässiger Wärme verdunstet. Die Verbindung bildet lange, spiessförmige, glasglänzende Krystalle, die beim Erwärmen mit Wasser erst zu öligen Tropfen schmelzen, um sich dann vollkommen mit neutraler Reaction zu lösen. Auch beim starken Einengen erhält man ölige Tropfen, die beim Reiben sofort krystallinisch erstarren. In Alkohol, Äther und Benzol ist die Verbindung besonders in der Wärme leicht löslich, sehr leicht wird sie von Chloroform aufgenommen; der Schmelzpunkt liegt bei 109° (uncorrigirt). Die Substanz verliert bei 100° nichts an Gewicht.

---

[1] Die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die substituirten Amide der Malon- und Oxalsäure wird noch näher untersucht werden.

Analysen:

I. 0·270 *g* Substanz gaben, mit Bleikaliumchromat verbrannt, 0·02830 *g* CO_2 und 0·098 *g* H_2O, entsprechend 0·0772 *g* Kohlenstoff und 0·0109 *g* Wasserstoff.

II. 0·2096 *g* Substanz gaben beim Glühen mit Ätzkalk etc. 0·1452 *g* Chlorsilber, entsprechend 0·0359 *g* Chlor.

	Berechnet für $C_5H_8ClN_3O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	28·64%	28·60	—
H	3·82	4·03	—
Cl	16·95	—	17·13

Wie nicht anders zu erwarten war, hat das Dimethylnitromalonamid durch den Eintritt des Chlors seine sauren Eigenschaften vollständig eingebüsst; die Lösung reagirt neutral, es bildet keine Salze mehr, da eben das einzige für die Salzbildung in Betracht kommende Wasserstoffatom substituirt worden ist.

Kocht man das Dimethylchlornitromalonamid mit Zinkstaub, engt das Filtrat ein und säuert zur Zersetzung des gebildeten Zinksalzes mit Salzsäure an, so krystallisirt Dimethylnitromalonamid aus, das an seiner Krystallform und dem verlangten Schmelzpunkte von 156° leicht zu erkennen ist. Es wurde also durch den Zinkstaub das Chloratom wieder durch Wasserstoff ersetzt.

Dimethylbromnitromalonamid.

$$C_5H_8BrN_3O_4 \text{ oder } \begin{array}{l} CO—NHCH_3 \\ \mid \\ C \begin{cases} Br \\ NO_2 \end{cases} \\ \mid \\ CO—NHCH_3. \end{array}$$

In ganz gleicher Weise wie die Chlorverbindung erhält man das betreffende Bromderivat, in dem man Bromwasser zu einer warmen Lösung des Dimethylnitromalonamides so lange zusetzt, bis sich ein Überschuss von Brom durch die Farbe verräth; man engt dann ein und erhält beim Erkalten leicht

lösliche, vierseitige Tafeln, welche ebenfalls häufig keilförmig zusammengelegt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 137—138° (uncorrigirt). Der Körper löst sich auch leicht in Weingeist; die Lösungen reagiren neutral.

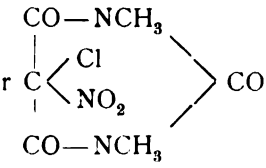
0·2426 *g* exsiccatortrockener Substanz gaben beim Glühen mit Ätzkalk etc. 0·178 *g* Bromsilber, entsprechend 0·0757 *g* Brom.

	Berechnet für $C_5H_8BrN_3O_4$	Gefunden
Br	31·50%	31·20

Auch das Bromid wird durch Zinkstaub leicht reducirt.

Dimethylchlordilitursäure.

$C_6H_6ClN_3O_5$ oder



Die leichte Substituirbarkeit des einzigen noch übrig gebliebenen Wasserstoffatomes der Malonsäure in dem Amide machte auch für die Muttersubstanz, die Dimethyldilitursäure, ein analoges Verhalten sehr wahrscheinlich; der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Löst man die Dimethyldilitursäure in Wasser und leitet Chlorgas ein, so bewirkt schon die erste Blase die Abscheidung eines weissen Niederschlages, der sich rasch vermehrt; man leitet so lange ein, bis die gelbe Farbe der Dilitursäure verschwunden ist. Der Niederschlag stellt nach dem Abfiltriren ein blendend weisses, mikrokrystallinisches Pulver dar; zur Reinigung krystallisirt man am besten aus kochendem Weingeist um, und erhält dann die Substanz in Form eines grobkrystallinischen Pulvers, das unter dem Mikroskope octaëdrische Krystalle erkennen lässt. Von Äther und Benzol wird der Körper nur in der Wärme reichlicher aufgenommen, sehr leicht ist er in Chloroform löslich und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdunsten in feinen, caffeïnähnlichen Nadeln. Beim

Erhitzen im Röhrchen färbt sich das Chlorid bei 150° gelb unter sichtlicher Zersetzung, ist aber bei 240° noch nicht geschmolzen.

Analyse:

I. 0·2667 *g* exsiccatortrockener Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleikaliumchromat im Bajonnetrohr 0·2998 *g* CO_2 und 0·0687 *g* H_2O, entsprechend 0·08176 *g* Kohlenstoff und 0·00763 *g* Wasserstoff.

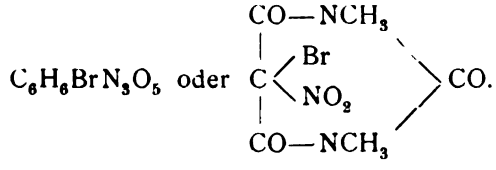
II. 0·2366 *g* gaben beim Glühen mit Ätzkalk etc. 0·1455 *g* Chlorsilber, entsprechend 0·03599 *g* Chlor.

	Berechnet für $C_6H_6ClN_3O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	30·57%	30·66	—
H	2·55	2·86	—
Cl	15·07	—	15·21

Die Dimethylchlordilitursäure ist auch in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in körnigen Krystallen; bei längerem Erwärmen tritt aber Zersetzung ein, wie man daraus erkennen kann, dass aus der Lösung durch Silbernitrat Chlorsilber gefällt wird, was bei der frisch bereiteten Lösung nicht der Fall ist. Noch schneller wird die Säure beim Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung des Chlors zersetzt.

Der Körper reagirt vollkommen neutral und bildet keine Salze mehr.

Dimethylbromdilitursäure.



Dimethyldilitursäure wird in warmem Wasser gelöst und dazu Bromwasser getropft; jeder Tropfen erzeugt sofort weisse Wolken in der gelben Flüssigkeit. Man setzt so lange Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit rein weiss geworden ist, filtrirt

den Niederschlag rasch ab und krystallisirt noch feucht aus siedendem Alkohol um. Beim Erkalten erhält man das Bromsubstitutionsproduct in kleinen weissen Krystallkörnern, die dem entsprechenden Chlorkörper vollkommen ähnlich sehen und auch dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Die Lösungen reagiren neutral. Im Capillarröhrchen erhitzt, färbt sich das Bromid bei 149° gelb und schmilzt theilweise bei etwa 152°.

0·2416 *g* exsiccatortrockener Substanz gaben beim Glühen mit Ätzkalk etc. 0·1615 *g* Bromsilber, entsprechend 0·06872 *g* Brom.

	Berechnet für $C_6H_6BrN_3O_5$	Gefunden
Br	28·57%	28·44

Wie im Vorstehenden beschrieben wurde, zersetzten sich die beiden methylirten Malonylharnstoffderivate bei vorsichtiger Einwirkung von Basen nicht, wie man leicht anzunehmen geneigt wäre, in Dimethylharnstoff und die betreffende substituirte Malonsäure, sondern es wird die Carbonylgruppe des Harnstoffs unter Aufnahme von Wasser als Kohlendioxyd abgespalten und das betreffende Säureamid gebildet. Dieser Zerfall scheint allen Malon- und Oxalsäurederivaten der symmetrisch substituirten Harnstoffe zuzukommen. Maly und Hinteregger haben denselben Verlauf für das Cholestrophan (Dimethylparabansäure[1]) und ich für das Thiocholestrophan[2] nachgewiesen; ersterer Körper zerfällt durch Digeriren mit kohlensaurem Baryt in Kohlendioxyd und Dimethyloxamid:

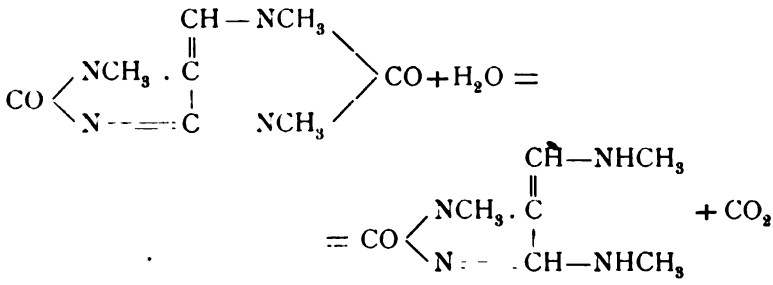
$$\begin{matrix} CO-NCH_3 \\ | \\ CO-NCH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O = \begin{matrix} CONHCH_3 \\ | \\ CONHCH_3 \end{matrix} + CO_2.$$

Übrigens ist auch die Umwandlung des Caffeïns in Caffeïdin durch Barythydrat ein vollständig analoger Process:

---

[1] Monatshefte für Chemie, *2*, 427 (1881).

[2] Ibid., *2*, 923 (1881).

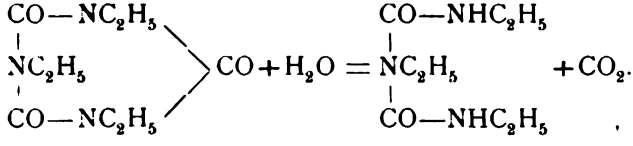


und sehe ich gerade darin einen weiteren Wahrscheinlichkeitsbeweis für die von E. Fischer, Maly und mir[1] angenommene Constitution des Caffeïdins, entgegen der Ansicht von E. Schmidt.[2]

Ein solcher Zerfall scheint übrigens allen, die Atomgruppirung

$$-CO-NR-CO-NR-CO-$$

besitzenden Körpern zuzukommen; so zerfällt der Triäthylester der Cyanursäure nach Limpricht und Habich, sowie nach v. Nencki[3] bei der Barytbehandlung in Kohlensäure und Triäthylbiuret:



Ob sich auch die einfach substituirten Harnstoffderivate der Malon- und Oxalsäure analog verhalten werden, soll noch untersucht werden und wurde dazu bereits die Monomethylviolursäure aus Theobromin dargestellt; sehr wahrscheinlich ist ein gleicher Verlauf hier keineswegs, da das Theobromin, welches ein vom Methylharnstoff sich ableitendes Ureïd ist, keine dem Caffeïdin entsprechende Verbindung liefert.

[1] Monatshefte für Chemie, *4*, 900 (1883).

[2] Annal. Chem. Pharm., 217.

[3] Citirt nach Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, III. Aufl., I. Bd., S. 1270 und 1307.

Zur Kenntniss der Thiohydantoïne

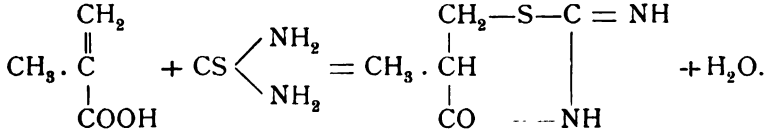
(III. Abhandlung)

von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1895.)

Vor Jahren[1] habe ich bei der Untersuchung des Dimethylthiohydantoïns aus α-Bromisobuttersäure und Thioharnstoff auf die Möglichkeit einer Umlagerung im Moleküle hingewiesen. Es wäre denkbar gewesen, dass die α-Bromisobuttersäure zunächst durch die Einwirkung des schwach basischen Thioharnstoffes Bromwasserstoff verliere und die gebildete Methakrylsäure dann mit dem Thioharnstoff zu einem Thiohydantoïn der β-Reihe zusammentreten würde:



Diese Überlegungen führten zu Versuchen über die Einwirkung von ungesättigten Säuren auf Thioharnstoff. Zuerst wurde die mühsam herstellbare Methakrylsäure geprüft; doch erhielt ich bei dem Erhitzen derselben mit Thioharnstofflösung im Rohre stets nur die polymere amorphe Modification dieser Säure. Daher wurden die Versuche mit einer leicht zugänglichen ungesättigten Säure, der Maleïn-, respective Fumarsäure wiederholt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *8*, 509 (1887).

Thiohydantoïnessigsäure aus Maleïn-, respective Fumarsäure und Thioharnstoff.

Nach mannigfaltigen Versuchen hat sich folgendes Verfahren am besten bewährt. Je 5 *g* Maleïn- oder Fumarsäure werden mit der äquivalenten Menge (3·3 *g*) Thioharnstoff zusammengerieben und das Pulver mit 3—4 *cm*³ Wasser in ein starkwandiges Fläschchen gegeben, dieses durch einen Kork verschlossen und mit Draht verbunden, in einem Salzbade durch etwa zwei Stunden auf 105° erhitzt. Nach dem Erkalten haben sich reichlich krystallinische Krusten abgesetzt, die man von der wässerigen Flüssigkeit trennt und aus kochendem Wasser, in welchem sie nur schwer löslich sind, umkrystallisirt. Man erhält so feine weisse Nadeln, welche besonders den Boden des Gefässes bedecken, sowie in dicker Schichte von der Oberfläche der Flüssigkeit herabhängen. Sie sind schon nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein und zersetzen sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 210—212°, ohne zu schmelzen, doch scheint die Schnelligkeit des Erhitzens für den Zersetzungspunkt maassgebend zu sein, da mitunter auch ein höherer Zersetzungspunkt (218°) beobachtet wurde. Die Ausbeute an umkrystallisirter Substanz beträgt reichlich das Gewicht der verwendeten Maleïnsäure, nur darf die Wassermenge nicht überschritten werden, ebenso die Temperatur; man erhält sonst nur Zersetzungsproducte.

Dass hier ein Thiohydantoïnkörper vorlag, ergab sich bald daraus, dass die Substanz, mit Lauge gekocht, auf Zusatz von Salzsäure und etwas Eisenchlorid eine rasch vorübergehende Blaufärbung annahm, die nach Zusatz von Ammoniak einer intensiven Rothfärbung Platz machte; die Substanz, respective ihr Zersetzungsproduct gab mithin jene charakteristische Eisenreaction, die allen Sulfhydrylgruppen enthaltenden aliphatischen Säuren zukommt, und die ich zuerst an der Thioglycolsäure vor 16 Jahren beschrieben habe.[1]

Der neu dargestellte Körper erweist sich durch alle Eigenschaften und die Zusammensetzung als identisch mit der jüngst

[1] Sitzungsber. d. kais. Akademie, 79. Bd., II. Abth., Mai 1879 und Ber. d. d. chem. Gesellsch., 12. Bd.

von Rud. Tambach aus Monobrombernsteinsäure und Thioharnstoff erhaltenen und als Thiohydantoïnessigsäure bezeichneten Verbindung.[1]

Bei 100° verliert der lufttrockene Körper nichts an Gewicht. Analysen:

I. 0·2385 *g* gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat 0·3003 *g* CO_2 und 0·0808 *g* H_2O, entsprechend 0·0819 *g* Kohlenstoff und 0·00898 *g* Wasserstoff.

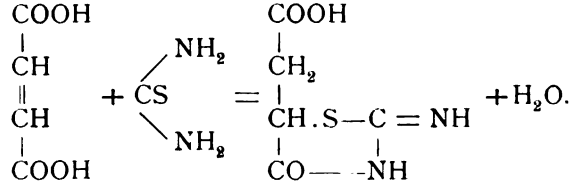
II. 0·1564 *g* gaben 22·1 *cm*³ Stickstoff bei 18° und 747 *mm* Barometerdruck, entsprechend 0·0251 *g* Stickstoff.

III. 0·265 *g* Substanz gaben 0·349 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·04793 *g* Schwefel.

IV. 0·232 *g* Substanz gaben 0·292 *g* CO_2 und 0·0726 *g* H_2O, entsprechend 0·07963 *g* Kohlenstoff und 0·00807 *g* Wasserstoff.

	Berechnet für $C_5H_6N_2SO_3$		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_5	60	34·48	34·35	—	—	34·32
H_6	6	3·45	3·77	—	—	3·48
N_2	28	16·09	—	16·05	—	—
S	32	18·39	—	—	18·09	—
O_3	48	27·59	—	—	—	—
Mol. =	174	100·00				

Der Körper ist mithin durch Vereinigung von Maleïnsäure und Thioharnstoff[2] unter Wasseraustritt entstanden:



[1] Annal. Chem. Pharm., *280*, 233–246.

[2] Ich acceptire im Folgenden die von Tambach aufgestellte Structurformel dieser Verbindung, möchte aber darauf hinweisen, dass auch ein Thiohydantoïn der β-Reihe gebildet werden könnte; doch scheint die Neigung, einen fünfgliederigen Ring zu bilden, viel grösser zu sein als die zur Bildung eines sechsgliederigen.

Ersetzt man die Maleïnsäure durch die stereoisomere Fumarsäure, so erhält man ein vollständig identisches Product (Analyse IV), wie dies wohl auch die Theorie voraussehen lässt.

Die Thiohydantoïnessigsäure enthält übrigens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und kann daher in ihren optischen Isomeren existiren; auf eine eventuelle optische Activität wurde nicht geprüft.

Die Thiohydantoïnessigsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol etc., reagirt stark sauer, kurz, sie zeigt alle von Tambach angegebenen Eigenschaften.

Zur weiteren Identificirung wurde das Bleisalz aus der Lösung der Säure in Ammoniak durch Bleiacetat dargestellt und in Gestalt eines aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlages erhalten. Auch das krystallisirte Ammon- und Natronsalz konnte leicht beobachtet werden; näher untersucht wurden sie nicht.

Durch Kochen mit Basen wird die Säure, wie auch Tambach berichtet, in Thioäpfelsäure und vermuthlich in Cyanamid gespalten.

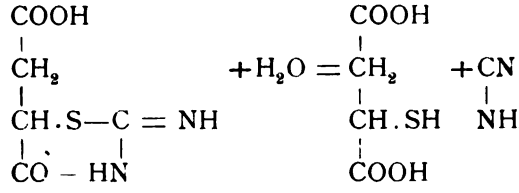
8 *g* der Säure wurden mit der Lösung des dreifachen Gewichtes an krystallisirtem Barythydrat gekocht, wobei sich nach Kurzem ein krystallinischer Niederschlag von thioäpfelsaurem Baryum abschied; da die davon getrennte Mutterlauge aber ebenfalls starke Thioglycolsäurereaction gab, wurden Niederschlag und Flüssigkeit vereint, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Abdestilliren reine Thioäpfelsäure als weisse krystallinische Masse zurückliess; zur Identificirung wurde eine Schwefelbestimmung ausgeführt.

0·244 *g* der Substanz gaben 0·3808 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·0523 *g* Schwefel.

	Berechnet für $C_4H_6SO_4$	Gefunden
S	21·56 %	21·43

Es gelang mir ebenso wenig wie Tambach, in der Mutterlauge das Cyanamid oder das daraus gebildete Dicyan-

diamid nachzuweisen; trotzdem muss der Zerfall analog dem an anderen Thiohydantoïnen beobachteten durch folgende Gleichung formulirt werden:



Die freie Thioäpfelsäure oder ihre angesäuerten Salze geben, mit einem Tropfen verdünnten Eisenchlorides versetzt, die auch von Tambach erwähnte blaue Färbung; macht man nun mit Ammoniak oder einem Alkali alkalisch, so erhält man eine burgunderrothe Färbung, welche allmälig abblasst und nicht so intensiv ist wie die bei der Thioglycolsäure beobachtete. Jedenfalls geht die Thioäpfelsäure hierbei durch Oxydation, wobei das Eisen als Sauerstoffüberträger wirkt, in Dithioäpfelsäure über, welche auch durch Jodlösung daraus gebildet wird und noch näher beschrieben werden soll.

Synthese der Thiohydantoïnessigsäure aus Thioäpfelsäure und Cyanamid.

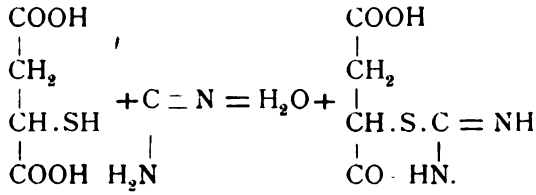
Vor Jahren habe ich nachgewiesen, dass das Thiohydantoïn sich leicht aus seinen Spaltungsproducten, Thioglycolsäure und Cyanamid, regeneriren lässt. Es lag daher nahe, diese Synthese auch bei den Spaltungsproducten der Thiohydantoïnessigsäure zu versuchen, um einen weiteren Beitrag zur allgemeinen Giltigkeit dieser Reaction zu liefern.

2 *g* Thioäpfelsäure werden, in wenig Wasser gelöst, mit der Flüssigkeit vermischt, welche durch Entschwefeln von 3 *g* Thioharnstoff mittelst Quecksilberoxyd erhalten wird; das Gemenge beider Lösungen wird am Wasserbade auf ein kleineres Volumen eingeengt, bis sich Krystalle abzuscheiden beginnen. Dieselben werden aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt und zeigen dann alle Eigenschaften der auf anderem Wege erhaltenen Thiohydantoïnessigsäure. Die Ausbeute betrug über 1 g.

0·322 *g* Substanz gaben beim Glühen mit Soda und Salpeter 0·4265 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·0586 *g* Schwefel.

	Berechnet für $C_5H_6N_2SO_3$	Gefunden
S	18·39%	18·20

Der Verlauf der Synthese lässt sich durch folgende Formeln wiedergeben:



Oxydation der Thiohydantoïnessigsäure.

Als Thiohydantoïnderivat musste die Thiohydantoïnessigsäure bei geeigneter Oxydation in Sulfonbernsteinsäure und Harnstoff zerfallen.

Der Körper wurde fein gerieben, mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 überschichtet und unter schwachem Erwärmen die drei Atomen Sauerstoff entsprechende Menge von Baryumchlorat in kleinen Antheilen eingetragen. Dabei schied sich etwas Baryumsulfat ab, das abfiltrirt wurde. Das Filtrat ergab beim Neutralisiren mit Barytwasser eine flockig-krystallinische Abscheidung eines organischen, schwefelhaltigen und stickstofffreien Barytsalzes. Die davon getrennte Flüssigkeit wurde verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und der Alkoholrückstand mit concentrirter Salpetersäure versetzt, wodurch er zu einem Brei von Krystallen erstarrte. Derselbe wurde auf eine Thonplatte aufgestrichen, die erhaltenen Krystalle in Wasser gelöst, durch kohlensauren Baryt zersetzt und der Verdampfungsrückstand mit Alkohol extrahirt. Der Alkohol hinterliess reinen Harnstoff, der an allen seinen Reactionen (Nitrat, Oxalat, Biuretprobe) erkannt werden konnte.

Ein Theil des oben erwähnten Barytsalzes wurde in siedendem Wasser gelöst und die Lösung am Wasserbade

eingeengt. Dabei schied sich das Salz in dünnen, auf der Oberfläche schwimmenden Häuten allmälig aus. Übrigens ist das Salz auch in siedendem Wasser nur sehr schwer löslich.

Die Analyse der exsiccatortrockenen Substanz bewies, dass sulfobernsteinsaures Baryum vorlag:

0·2726 *g* Substanz verloren bei 130—140° 0·017 *g* Wasser und gaben 0·221 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·12994 *g* Baryum.

	Berechnet für $(C_4H_3SO_7)_2Ba_3+3H_2O$	Gefunden
H_2O	6·32%	6·24
Ba	48·07	47·67

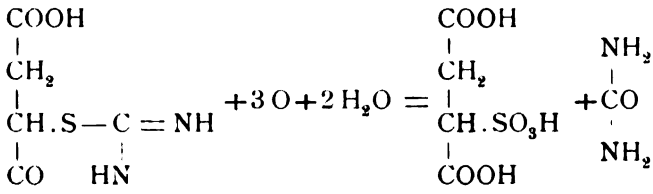
Zum Vergleiche wurde auch Sulfonbernsteinsäure aus Maleïnsäure und Kaliumhydrosulfit dargestellt. Beide Körper wurden in ziemlich concentrirter Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers durch etwa zwei Stunden gekocht; da von der Sulfonbernsteinsäure angegeben wird,[1] dass sie in Äther sehr leicht löslich sei, wurde das Reactionsproduct mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, der aber nur eine Spur eines sauren Rückstandes hinterliess. Daher wurde die Schwefelsäure wieder durch Barytwasser und Chlorbaryum gefällt, das Baryumsulfat abfiltrirt und die noch barythältige, sauere Flüssigkeit nach dem Einengen mit Ammoniak übersättigt, wodurch sofort ein flockig krystallinischer Niederschlag entstand. Derselbe schied sich beim Umkrystallisiren in dünnen Krusten und Häuten ab und erwies sich auch durch die Analyse mit dem durch Oxydation entstandenen Barytsalze gleich zusammengesetzt.

0·238 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 140° 0·0155 *g* Wasser und hinterliessen 0·1938 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·1139 *g* Baryum.

	Berechnet für $(C_4H_3SO_7)_2Ba_3+3H_2O$	Gefunden
H_2O	6·32%	6·51
Ba	48·07	47·69

[1] Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, III. Aufl., I, 904.

Die Thiohydantoïnessigsäure zerfällt mithin durch die Oxydation in Harnstoff und Sulfonbernsteinsäure nach dem Schema:



Bei der Oxydation mit Bromwasser wurde ein leicht löslicher, in kleinen Krystallen auftretender Körper erhalten, der wahrscheinlich die aus Harnstoff und Sulfonbernsteinsäure gepaarte Verbindung darstellt, also ein Analogon der aus dem Thiohydantoïn gebildeten Carbamidsulfonessigsäure ist.

Zur Verallgemeinerung der Eingangs beschriebenen Reaction wurden auch andere Thioharnstoffe mit Maleïn-, respective Fumarsäure zu verbinden gesucht, so der Allyl- und Phenylthioharnstoff, aber bisher wurden nur schlecht krystallisirende und schwer zu reinigende Producte erhalten, wenn auch die nach dem Kochen mit Lauge auftretende Thioglycolsäurereaction keinen Zweifel aufkommen liess, dass auch hier Addition erfolgt war.

Besser gelang es, den Diphenylthioharnstoff mit Maleïnsäure zu verbinden.

Diphenylthiohydantoïnessigsäure aus Maleïnsäure und Diphenylthioharnstoff.

Das Erhitzen beider Körper in äquivalenten Mengen mit Alkohol oder Wasser ergab nur schmierige Producte, da, um eine Reaction einzuleiten, die Temperatur auf 120° und darüber gesteigert werden musste. Besser werden beide Körper, fein gerieben und gemischt, in einem offenen Kölbchen im Ölbade auf 140—144° (Schmelzpunkt des Diphenylthioharnstoffes) erhitzt. Auch hier darf die Temperatur nicht überschritten werden, um nicht harzige, schwer zu reinigende Producte zu erhalten. Die Masse wird bald teigig, entwickelt Gasblasen und

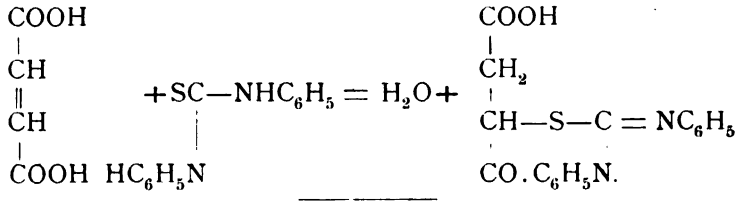
es setzen sich Wassertröpfchen an den oberen Theilen des Kölbchens an. Nach $1^1/_2$—2 Stunden löst man die braungefärbte harzartige Schmelze in heissem Alkohol und lässt erkalten; man erhält eine krystallinische Abscheidung, die nach dem Aufstreichen auf Gypsplatten und Umkrystallisiren aus Alkohol kleine gelbliche Warzen bildet. Dieselben schmolzen bei 187 bis 188° (uncorrigirt), zeigten nach dem Kochen mit Lauge die Thioglycolsäurereaction und wiesen überhaupt alle Eigenschaften auf, welche Tambach[1] von seiner aus Brombernsteinsäure und Diphenylthioharnstoff dargestellten Diphenylthiohydantoïnessigsäure anführt.

Die Analyse gab auch scharf zur Formel dieses Körpers stimmende Zahlen:

0·1739 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·3984 *g* CO_2 und 0·070 *g* H_2O, entsprechend 0·10865 *g* Kohlenstoff und 0·00778 *g* Wasserstoff.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2SO_3$	Gefunden
C	62·58%	62·48
H.....	4·29	4·47

Der Verlauf der Reaction zwischen Diphenylthioharnstoff und Maleïnsäure kann durch folgende Formeln dargestellt werden:



Es soll untersucht werden, in wie weit diese Reaction allgemeine Giltigkeit hat, d. h. ob auch andere wasserstoffärmere Säuren sich mit Thioharnstoffen zu Thiohydantoïnen vereinigen lassen.

[1] L. c.

Über die Hydrazone des Fluorenons und seiner Substitutionsproducte

(I. Mittheilung)

von

Guido Goldschmiedt, c. M. k. Akad.

und

Franz Schranzhofer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutsohen Universität zu Prag.

Gelegentlich der Fortsetzung seiner noch unvollendeten Studien über die Ellagsäure hat der Eine von uns sich bemüht, ein Hydrazon dieser Substanz darzustellen; dies gelang auf keine Weise. Da nun nach den bisherigen Kenntnissen über die Ellagsäure angenommen werden muss, dass dieselbe ein Derivat eines Diphenylenketons ist — gibt sie ja doch bekanntlich bei der Reduction mit Zinkstaub glatt Fluoren — so lag es nahe, auch Substitutionsproducte des leicht zugänglichen Fluorenons (Diorthodiphenylenketon) in Bezug auf die Möglichkeit der Bildung von Hydrazonen zu studiren und eventuell zu ermitteln, inwieweit Natur und Stellung der Substituenten hierauf von Einfluss sind.

Fluorenon.

Durch die schönen Untersuchungen Spiegler's[1] wissen wir seit Langem, dass dieses Keton mit grösster Leichtigkeit mit Hydroxylamin-Chlorhydrat unter Bildung eines schön krystallisirenden Oxims reagirt, doch ist das Hydrazon desselben

[1] Monatshefte für Chemie, V, 195.

bisher nicht dargestellt worden; wir haben bei dieser Gelegenheit diese Lücke ausgefüllt.

1·5 *g* Fluorenon, dargestellt durch Destillation von Phenanthrenchinon über Bleioxyd nach Wittenberg und Meyer[1] wurden mit etwas mehr als der äquivalenten Menge (1 *g*) Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung einige Zeit am Wasserbade erwärmt, die Lösung dann mit Essigsäure angesäuert. Beim Erkalten schieden sich schöne gelbe Krystallnadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden, bis 1 *cm* langen, gestreiften Prismen erhalten werden können, deren nicht mehr erhöhbarer Schmelzpunkt bei 151—151°5 liegt.

Die Analyse lieferte nachstehende, für Fluorenonhydrazon stimmende Zahlen:

I. 0·2723 *g* Substanz gaben 0·8392 *g* Kohlensäure und 0·1269 *g* Wasser.

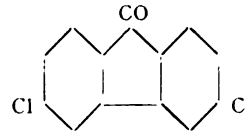
II. 0·2194 *g* Substanz gaben 20·3 cm^3 Stickstoff von 22° und B. = 754 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2$
	I	II	
C	84·05	—	84·44
H	5·17	—	5·18
N	—	10·39	10·37

Chlorsubstitutionsproducte des Fluorenons.

Es ist bisher nur Ein solches, und zwar das bei 158° schmelzende, bei der Oxydation von *p*-Dichlorfluoren (Schmelzpunkt 128°) von Hodgkinson und Mathews erhaltene, bekannt; die Autoren schreiben diesem Substitutionsproduct des Fluorenons nachstehende Structur zu, und Beilstein bezeichnet es dementsprechend als *p*-Dichlorfluorenon



[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, XVI, 502.

Wir haben nun auch versucht, durch Einwirkung von Chlor auf Fluorenon (aus Phenanthrenchinon) Chlorsubstitutionsproducte darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das Keton in Chloroform gelöst und trockenes Chlorgas eingeleitet; es wurde keine Chlorwasserstoffentwicklung beobachtet und eine Probe der Lösung hinterliess selbst nach länger andauernder Einwirkung nur reines Diphenylenketon; die Salzsäureentwicklung erfolgt aber sofort, wenn man ein Körnchen Jod in die Lösung wirft.

Nachdem einige Zeit Chlor eingewirkt hatte, wurde das Lösungsmittel abgedunstet, wobei ein dunkelgelber, krystallinischer Rückstand hinterblieb, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 155—160° schmilzt, während aus der Mutterlauge hievon zunächst eine bei 105—107°, schliesslich weitere, bei noch niederer Temperatur sich verflüssigende, mit schmierigen Producten verunreinigte Fractionen sich abscheiden.

Durch sehr häufiges systematisches fractionirtes Krystallisiren gelingt es endlich, zwei Substanzen von constantem, durch weitere Krystallisation nicht mehr veränderlichem Schmelzpunkt zu isoliren. Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, dass in geringer Menge auch ein um 140—150° schmelzendes Substitutionsproduct gebildet worden ist.

Das leichter lösliche, in geringerer Menge gebildete Product schmilzt bei 115° und ist Monochlorfluorenon; das schwerer lösliche, vorwiegend entstandene, verflüssigt sich bei 188—189° und entspricht einem Dichlorfluorenon, das wir zur Unterscheidung des durch Oxydation von Dichlorfluoren entstehenden, bei 158° schmelzenden, vorläufig als β-Dichlorfluorenon bezeichnen wollen.

Monochlorfluorenon.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 115°, von welcher nur eine geringe Menge zur Verfügung stand, krystallisirt aus verdünntem Alkohol, bei langsamer Krystallisation verdünnter Lösungen, in gelben, langen Nadeln, beim Erkalten concentrirter warmer Lösungen in kleinen Nädelchen.

Die ganz reine Substanz konnte wegen unzureichender Quantität nicht analysirt werden. Eine Fraction, von etwas höherem Schmelzpunkte, die als Erste, aus jener Flüssigkeit ausgefallen war, welche als zweite die scharf bei 115° schmelzende zur Darstellung des Hydrazons verwendete Substanz abschied, hatte einen Chlorgehalt, der für ein Monochlorfluorenon um ein Geringes zu hoch war.

Die Substanz liefert leicht ein in hellgelben, feinen Nadeln krystallisirendes Hydrazon, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit freiem Phenylhydrazin kocht. Das Hydrazon scheidet sich nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Essigsäure aus der erkalteten Lösung ab. Nach dem Umkrystallisiren schmilzt es bei 139—141°.

0·4011 *g* Substanz gaben bei 746 *mm* Druck und 18°5 33·9 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_7ClN_2HC_6H_5$
N.....	9·55	9·19

β-Dichlorfluorenon.

Krystallisirt aus Alkohol in schönen, oft sehr langen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 188—189°; es ist somit bestimmt verschieden von jenem Dichlorsubstitutionsproducte, das durch Oxydation des Dichlorfluorens mit Chromsäure gebildet wird.

0·2804 *g* Substanz lieferten 0·3225 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_6Cl_2O$
Cl	28·43	28·48

Auch diese Verbindung bildet sehr leicht ein Hydrazon, wenn sie in alkoholischer Lösung einige Zeit mit Phenylhydrazin gekocht wird. Aus der mit Essigsäure angesäuerten

Flüssigkeit scheidet sich dasselbe in Form von schönen gelben Nadeln ab, die bei 185—186° schmelzen.

0·2827 *g* Substanz gaben bei 747 *mm* Druck und 19° 21·8 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_6Cl_2N_2HC_6H_5$
N.....	8·70	8·29

Bromsubstitutionsproducte des Fluorenons.

In der Literatur finden sich nachstehende Verbindungen beschrieben.

α-Bromdiphenylenketon, Schmelzpunkt 104°, von Hodgkinson und Matthews[1] durch Oxydation von Bromfluoren in essigsaurer Lösung dargestellt.

β-Bromdiphenylenketon, Schmelzpunkt 122°, von Claus und Erler[2] bei der Destillation von Bromdiphensäure mit Kalkhydrat erhalten.

α-Dibromdiphenylenketon, Schmelzpunkt 142°5, entsteht nach Holm[3] bei der Oxydation von α-Dibromfluoren mit der theoretischen Menge Chromsäure in Eisessig.

β-Dibromdiphenylenketon, Schmelzpunkt 197—198°, von Holm[4] bei der Oxydation desselben Dibromfluorens mit etwas mehr als der theoretischen Quantität Chromsäureanhydrid, sowie bei der Oxydation von Tribromfluoren erhalten. Hodgkinson und Matthews[5] haben über diesen Gegenstand gleichzeitig mit Holm berichtet; dieselben haben bei der Oxydation von Bibromfluoren aus Steinkohlenfluoren nur die Bildung des bei 198° schmelzenden Ketons beobachtet und sagen nichts über die Quantität des angewandten Chromsäureanhydrids.

---

[1] Journal of the Chemical Society, 1883, p. 165.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, XIX, 3149.

[3] Ebenda, XII, 1081.

[4] L. c.

[5] L. c.

γ-Dibromfluorenon, Schmelzpunkt 133°, entsteht nach Claus und Erler[1] bei der Destillation von α-Dibromdiphensäure (Schmelzpunkt 245°) mit Kalkhydrat.

β-Dibromfluorenon.

Die Darstellung dieser, wie erwähnt, bereits von Holm auf anderem Wege erhaltenen Verbindung gelingt leicht, wenn man Diphenylenketon mit etwas mehr als der 2 Molekülen entsprechenden Menge Brom übergiesst; es findet eine heftige Reaction statt; nachdem dieselbe beendet, wird am Wasserbade erwärmt, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht, und der zurückbleibende feste Rückstand dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Substanz in Form von in Alkohol ziemlich schwer löslichen, gelben, sehr feinen Nadeln, die sich am Filter zu einem dichten Filze zusammenlegen. Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde von uns in Übereinstimmung mit Holm bei 198—199° beobachtet. Die Analyse dieser Substanz beweist, dass hier ein Dibromfluorenon vorliegt.

0·3039 *g* Substanz gaben 0·3372 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_6Br_2O$
Br.....	47·18	47·33

Das Hydrazon des β-Dibromfluorenons entsteht leicht beim Erwärmen des Ketons mit freiem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung; die mit Essigsäure versetzte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten hellgelb gefärbte feine Nadeln des Hydrazons ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei raschem Erhitzen sich bei 190° verflüssigen. Aus verdünnteren Lösungen kann durch langsame Verdunstung das Hydrazon auch in etwas stärkeren, büschelförmig angeordneten Nädelchen von dunklerer Farbe erhalten werden.

0·2453 *g* Substanz gaben bei 745 *mm* Druck und 19° 14·8 cm^3 Stickstoff.

[1] L. c.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{12}Br_2N_2$
N.....	6·79	6·54

α-Dibromfluorenon.

Dibromfluoren vom Schmelzpunkt 165-166°, welches seinerzeit von Barth und Goldschmiedt aus, durch Reduction von Ellagsäure mit Zinkstaub gewonnenem, Fluoren dargestellt worden war, später auch solches, zu dessen Darstellung Fluoren, welches durch die gleiche Reaction aus Fluorenon erhalten worden ist, gedient hatte, wurde nach der Vorschrift von Holm[1] mit der theoretischen Menge Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt. Die Reaction geht ziemlich rasch vor sich und war nur zum Schlusse schwaches Erwärmen erforderlich, um die Chromsäure vollständig zu reduciren. Der grösste Theil des Eisessigs wurde abdestillirt und der Rest dann in Wasser gegossen. Der sich ausscheidende gelbe Niederschlag wurde aus Alkohol, in dem er nicht allzuleicht löslich war, umkrystallisirt. Bald fielen gelbe Nadeln aus, die bei 142—143° schmolzen,[2] also jenen Schmelzpunkt zeigten, welchen Holm für das α-Dibromfluorenon angegeben hat.

Diese Übereinstimmung veranlasste uns, im Vertrauen auf die Reinheit der Substanz, von einer Analyse derselben abzusehen, und sofort das Hydrazon darzustellen. Nach zehnstündigem Kochen der alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin, wurde mit Essigsäure versetzt, die sich ausscheidende hell bräunlich-gelb gefärbte Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch scheinbar homogene Nadeln, die je nach der Raschheit des Erhitzens bei 134—144° unscharf schmolzen, erhalten wurden.

Die Analyse I zeigte, dass wir nicht das erwartete Hydrazon in Händen hatten.

[1] B. XVI, 1081.

[2] Es sei erwähnt, dass, wenn bei der Oxydation sofort gekocht wird, der Schmelzpunkt des Productes stets höher liegt.

Es wurde in Folge dessen eine andere Portion des bei 142—143° schmelzenden Productes, ohne Anwendung eines Lösungsmittels zehn Stunden mit überschüssigem Phenylhydrazin am Wasserbade erwärmt, und das Reactionsproduct, wie oben, abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Aussehen der so erhaltenen Verbindung war ähnlich dem des zuerst beschriebenen Productes, nur war es vielleicht etwas dunkler gefärbt. Auch das Verhalten im Schmelzpunktbestimmungsapparate war dasselbe.

Die Analyse II liefert den Nachweis, dass die Zusammensetzung dieselbe war, wie bei der zuerst dargestellten Substanz.

Hierauf wurden die von den Analysen I und II erübrigten Reste obiger zwei Präparate vereinigt und mit überschüssigem Phenylhydrazin unter Rückfluss zwei Stunden im Sieden erhalten und dann in üblicher Weise abgeschieden und umkrystallisirt. Auch diese energische Behandlung führte zu keiner Veränderung im Verhalten und in der Zusammensetzung (Analyse III und IV) der Substanz.

Als das vermeintliche α-Dibromfluorenon mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium durch mehrere Stunden gekocht wurde, entstand ein Product, das nach dem Umkrystallisiren beim Erhitzen sich ebenso verhielt, wie die früher beschriebenen, und zwar gilt dies von der zuerst ausfallenden Fraction, wie von der zweiten. Dieses Präparat war etwas heller gefärbt und besser krystallisirt, anscheinend auch homogen. (Analyse V und VI.)

I. 0·6126 *g* Substanz gaben bei 746 *mm* Druck und 20° 15·8 cm^3 Stickstoff.
II. 0·6090 *g* Substanz gaben bei 740 *mm* Druck und 17° 14·8 cm^3 Stickstoff,
III. 0·4815 *g* Substanz gaben bei 738 *mm* Druck und 18° 11·2 cm^3 Stickstoff.
IV. 0·2634 *g* Substanz gaben 0·2738 *g* Bromsilber.
V. 0·5553 *g* Substanz gaben bei 736 *mm* Druck und 19° 13·5 cm^3 Stickstoff.
VI. 0·2302 *g* Substanz gaben 0·4186 *g* Kohlensäure und 0·0572 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden						Berechnet für
	I	II	III	IV	V	VI	$C_{19}H_{12}Br_2N_2$
C	—	—	—	—	—	49·59	53·27
H	—	—	—	—	—	2·76	2·80
Br	—	—	—	44·22	—	—	37·38
N	2·89	2·75	2·60	—	2·70	—	6·54

Es geht aus obiger Zusammenstellung mit Sicherheit hervor, dass die zu unseren Analysen verwendeten Substanzen nicht das Hydrazon eines Dibromfluorenons sein können. Der Umstand, dass die Substanz homogen aussah und, trotz verschiedener Art der Darstellung und wiederholter Krystallisation, stets die gleiche Zusammensetzung hatte, machte es uns schwer, zu glauben, dass dieselbe aus einem Gemenge bestehe.

Wir hielten es unter allen Umständen zunächst für nothwendig, uns nachträglich durch Analyse von der Beschaffenheit unseres Ausgangsproductes, das heisst des vermeintlichen α-Dibromdiphenylenketons zu überzeugen.

0·4200 *g* Substanz gaben 0·4780 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen;

		Berechnet für		
	Gefunden	$C_{13}H_6Br_2O$	$C_{13}H_8Br_2$	$C_{13}H_6Br_2O+2C_{13}H_6Br_2$
Br	48·20	47·34	49·44	48·17

Aus obiger Zusammenstellung ist ersichtlich, dass der Bromgehalt des Präparates zwischen jenem liegt, welcher dem Dibromfluoren und jenem, der dem Dibromfluorenon zukommt und jenem entspricht, welcher einem Gemische von 1 Moleküle Keton mit 2 Molekülen Dibromfluoren zukommen würde.

Durch sehr häufiges Umkrystallisiren des bei 143—144° schmelzenden Präparates aus Alkohol gelingt es, eine in gelben Nadeln krystallisirende und bei 197° schmelzende Verbindung, d. i. β-Dibromfluorenon in nicht unbeträchtlicher Menge zu isoliren; ausserdem wurden Fractionen von tieferem Schmelzpunkte

erhalten, unter andern unscharf bei circa 160° schmelzende, nicht mehr gelb gefärbte Nadeln, sondern Blättchen, die jenen des Dibromfluorens auffallend ähnlich sahen, und weiter Fractionen, deren unscharfer Schmelzpunkt zwischen 136° und 146° lag, die also gewiss nicht rein waren, ihrer geringen Menge wegen aber nicht weiter verarbeitet werden konnten.

Wir halten es nicht für unwahrscheinlich, dass hier eine moleculare Verbindung von Dibromfluoren mit einem Dibromfluorenon vorliegt, welche auch in der Verbindung mit Phenylhydrazin erhalten bleibt. Für diese Ansicht, die wir mit aller Reserve aussprechen, spricht die Homogenität der bei 143° schmelzenden Substanz und des daraus erhaltenen Hydrazinproductes.[1] Ob bei dem häufigen Umkrystallisiren und der hiebei erfolgenden Zerlegung der vermutheten molecularen Verbindung eine Umlagerung des von Holm beschriebenen α-Dibromfluorenons in die β-Verbindung stattfindet, ob in den gelben Fractionen, deren Schmelzpunkt dem von Holm für diese Verbindung angegebenen nahe liegt, diese in noch unreinem Zustande vorliegt, ob dieses α-Dibromfluorenon überhaupt existirt, was wir durchaus nicht in Abrede stellen können, sind Fragen, die wir vorläufig nicht beantworten konnten, da uns Materiale für neue Versuche fehlte.

Schon vor der Ausführung der eben beschriebenen Versuche hatten wir Dibromfluoren vom Schmelzpunkte 165—166° auch mit einem Überschusse von Chromsäure oxydirt, — und zwar wurden 10·5, 20·6 und 31·8 Procent mehr als die theoretisch erforderliche Menge angewendet — um auf diesem Wege nach Holm's Angabe zu dem von uns durch directe Substitution erhaltenen β-Dibromfluorenon zu gelangen. In keinem Falle wurde hiebei in glatter Reaction das Ziel erreicht.

---

[1]

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{19}H_{12}Br_2N_2+2C_{13}H_8Br_2$
C	49·59	50·18
H	2·75	2·60
Br	44·22	44·61
N	2·73	2·60

Obzwar das erwartete Product stets enstanden war und durch Krystallisation aus Alkohol in reinem Zustande abgeschieden werden konnte, so hatten sich ausserdem stets in nicht unbeträchtlicher Menge auch Substanzen von tieferem Schmelzpunkte gebildet.

Die Identität dieses β-Fluorenons mit dem durch Substitution bereiteten wurde durch dessen Schmelzpunkt und durch Darstellung des Hydrazons, welches wie das des Letzteren bei 190—191° schmolz, sicher gestellt. Nach unseren Erfahrungen hat demnach die Menge der zur Oxydation des Dibromfluorens verwendeten Chromsäure insoferne keinen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Reaction, als aus dem Reactionsproducte unter allen Umständen das höher schmelzende β-Dibromfluorenon erhalten werden kann. Weitere Versuche in dieser Richtung sind jedoch zur endgültigen Aufklärung des Vorganges noch erforderlich.

β-Bromfluorenon und γ-Dibromfluorenon.

Diese beiden Substanzen sind von Claus und Erler[1] aus Mono-, beziehungsweise Dibromdiphensäure dargestellt worden; wir haben zu ihrer Bereitung die Vorschrift der genannten Autoren befolgt.

Es wurde reine Diphensäure aus Phenanthren nach Fittig[2] dargestellt und dann nach Claus und Erler bromirt. Einem Moleküle Diphensäure wurden vier Atome Brom zugesetzt und das Gemisch in Einschmelzröhren durch drei Stunden auf 200—210° erhitzt. Es sind dies jene Bedingungen, unter welchen, nach Claus und Erler, nur Mono- und Dibromdiphensäure ohne Nebenproducte entstehen. Beim Öffnen der Röhren zeigte sich sehr hoher Druck und es entwich eine beträchtliche Menge Bromwasserstoff.

Nachdem das röthlich gefärbte, in festen Krusten erhaltene Reactionsproduct, nach Vorschrift der genannten Autoren, mit kaltem Chloroform von den färbenden Verunreinigungen befreit worden war, wurde versucht, den Angaben Claus' und Erler's

[1] Ber. XIX, 3149.

[2] Liebig's Ann., 193, 115.

folgend, die beiden entstandenen bromirten Diphensäuren durch die auffallend verschiedene Löslichkeit ihrer Barytsalze in Wasser zu trennen. Es wurde daher das Gemenge der Säuren mit einem geringen Überschusse von bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtem Barytwasser durch eine halbe Stunde, ohne zu kochen, erwärmt, hierauf filtrirt und das in Wasser leicht lösliche Barytsalz mit Salzsäure zersetzt.

Es zeigte sich jedoch dabei, dass durch Zersetzung des in Wasser leicht löslichen Barytsalzes nicht Dibromdiphensäure, wie Claus und Erler angeben, sondern Monobromdiphensäure abgeschieden wird. Der Schmelzpunkt der erhaltenen weissen Krystalle, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig sich nicht weiter erhöhte, lag bei 236—237°, was mit der Angabe von Claus und Erler für den Schmelzpunkt der Monobromdiphensäure, 235—236°, nahe übereinstimmt. Die Analyse ergab auch den für Monobromdiphensäure gültigen Bromgehalt.

0·3041 *g* bei 120° getrockneter Substanz, die dabei nichts an Gewicht verlor, ergaben 0·1743 Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9BrO_4$
Br.....	24·39	24·92

Dass bezüglich der Löslichkeit der Barytsalze in den Angaben von Claus und Erler eine Verwechslung vorliegen müsse, geht auch aus den Versuchen hervor, die wir mit der abgeschiedenen reinen Monobromdiphensäure ausgeführt haben. Diese löst sich nämlich in kaltem Barytwasser leicht und vollständig auf. Erwärmt man die Lösung, so scheidet sich eine reichliche Krystallisation des Baryumsalzes ab, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder löst; aus der Lösung des Salzes und auch aus den durch Erwärmen zur Abscheidung gebrachten Krystallen, wird durch Salzsäure die Monobromdiphensäure vom richtigen Schmelzpunkte wiedergewonnen.

Die Zerlegung des von Barytwasser in der Wärme nicht gelösten Antheiles durch Salzsäure führte zu einem gelblichen Producte, das sich durch Umkrystallisiren in Eisessig leicht in

zwei wesentlich verschiedene Körper zerlegen liess. Aus der Eisessiglösung fielen zuerst weisse, körnige Krystalle, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 245—246° schmolzen, hierauf gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 256—262°, von welchen später die Rede sein wird.

Die weissen krystallinischen Körner vom Schmelzpunkte 245—246° sind in Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung löslich.

0·3074 *g* der bei 130° getrockneten Substanz ergaben 0·2879 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8Br_2O_4$
Br.....	39·85	40·00

Die untersuchte Substanz ist somit Dibromdiphensäure.

Einzelne Krystallisationen, welche bei der Reinigung der Dibromdiphensäure durch Eisessig erhalten worden waren, hatten einen etwas niederen Schmelzpunkt; dieselben wurden mit kaltem Barytwasser behandelt, wodurch ein Theil in Lösung ging, der sich nach der Abscheidung durch Salzsäure als Monobromdiphensäure erwies; die Substanz hatte den richtigen Schmelzpunkt und löste sich leicht in kaltem Barytwasser. Es ist wohl eine Folge des Erwärmens, welches bei der Trennung der beiden Säuren durch Barytwasser stattgefunden hat, dass nicht unbeträchtliche Mengen der Monobromsäure in dem schwerlöslichen Rückstand zurückgeblieben waren. Übrigens löst sich Dibromdiphensäure in kaltem Barytwasser auch recht merklich, und wenn die Lösungen nicht gar zu verdünnt sind, bilden sich auch hier beim Kochen krystallinische Niederschläge.

Zur vollständigen Reinigung wurde schliesslich der Rest der Säure in kaltem Alkohol gelöst, die Lösung erwärmt und mit heissem Wasser versetzt, bis eine geringe Trübung entstand; beim Erkalten schied sich dann die Säure in schönen, glitzernden, kleinen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 245° bis 246° lag.

In der wiederholt citirten Abhandlung von Claus und Erler heisst es: »Bei der trockenen Destillation mit Kalkhydrat entstehen, wie zu erwarten war, aus der einfach gebromten sowohl, wie aus der zweifach gebromten Diphensäure als fassbare Producte nur die entsprechenden gebromten Diphenylenketone.« Auf derselben Seite der Abhandlung heisst es weiter: »Zu seiner Darstellung (i. e. Monobromdiphenylenketon) durch Destillation mit Kalk muss vorsichtig verfahren werden« und auf der nächstfolgenden: »Die Dibromdiphensäure bildet bei der Destillation mit Kalkhydrat....Dibromdiphenylenketon«.

In der den gleichen Gegenstand behandelnden Dissertation von Erler[1] lautet die Überschrift zu dem diesbezüglichen Abschnitte »Einwirkung von Ätzkalk auf Monobromdiphensäure«, beziehungsweise »Dibromdiphensäure«, auch im Texte ist stets nur von »Kalk« oder »Ätzkalk« die Rede.

Obgleich nun aus diesen sich theilweise widersprechenden Angaben nicht mit Sicherheit entnommen werden konnte, ob die mehrfach genannten Autoren Ätzkalk oder Kalkhydrat angewendet haben, haben wir mit Rücksicht auf die von Fittig und Ostermayer[2] und von Anschütz und Schulz[3] mitgetheilten Erfahrungen, wonach Diphensäure beim Erhitzen mit Kalk vorzugsweise in Diphenylenketon, mit gelöschtem Kalk aber hauptsächlich in Diphenyl übergeführt werde, angenommen, dass in der Abhandlung von Claus und Erler ein Versehen in der Ausdrucksweise unterlaufen sei und dass thatsächlich Ätzkalk verwendet worden ist.

Wir haben dementsprechend zunächst Dibromdiphensäure mit Ätzkalk in der von Claus und Erler beschriebenen Weise destillirt und können bezüglich des Ganges der Operation und der Ausbeute, die recht unbefriedigend war, die Beobachtungen dieser Forscher vollauf bestätigen, doch haben wir durch wiederholte Krystallisation des Destillates aus Alkohol als Hauptproduct eine in gelben Nadeln anschiessende Substanz erhalten,

[1] Über Bromdiphensäuren und einige Derivate derselben. Freiburg i. B., 1885.

[2] Liebig's Annalen, 166, 372.

[3] Ebendaselbst, 196, 48.

die schliesslich bei 196—197° schmolz. Da wir vermutheten, dass sich in unserem Falle das bei 198—199° schmelzende β-Dibromfluorenon gebildet habe, haben wir die geringe verfügbare Quantität auf gewöhnliche Weise in das Hydrazon verwandelt, und an diesem den Schmelzpunkt 186° beobachtet (β-Dibromfluorenonhydrazon 190—191°).

Eine Stickstoffbestimmung dieser Substanz zeigte, dass das vermuthete Hydrazon vorliegt.

0·1974 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 11·6 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° und 745 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{12}Br_2N_2$
N	6·59	6·54

Die leichter löslichen kleinen Fractionen des Destillates hatten einen um 130° liegenden Schmelzpunkt; wir haben aus denselben ein bei circa 139° schmelzendes Hydrazon dargestellt, dessen Menge aber zur Analyse unzureichend war. Ob hier das bei 133° schmelzende Product, welches von Claus und Erler als γ-Dibromdiphenylenketon bezeichnet wurde, vorliegt, sind wir zu entscheiden natürlich nicht im Stande, müssen es aber für wahrscheinlich halten. Ein kleiner Rest der Dibromdiphensäure wurde nun auch mit gelöschtem Kalk erhitzt und festgestellt, dass auch hier das hochschmelzende β-Dibromfluorenon gebildet worden war.

In gleicher Weise wurde auch die Monobromdiphensäure mit Kalk destillirt; die Operation, welche nur einmal mit einer geringen Menge Säure durchgeführt werden konnte, lieferte eine recht kleine Ausbeute; das nur einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte gelbe Destillat lieferte bei 120° schmelzende gelbe Krystallblättchen, welche wohl identisch sind mit dem von Claus und Erler beschriebenen, bei 122° schmelzenden, daher wohl reinerem, β-Bromdiphenylenketon. Nebenbei scheint auch etwas Fluoren entstanden zu sein. Zur Analyse reichte das Präparat nicht aus, doch wurde auch bei diesem Keton festgestellt, dass es mit Phenylhydrazin ein

Hydrazon zu bilden fähig ist, das bei 100° bei raschem Erhitzen schmilzt.

δ-Dibromfluorenon.

Bei der Darstellung der bromirten Diphensäuren war, wie bereits erwähnt, nebst diesen noch ein gelber, bei 262° unter vorausgehendem Sintern schmelzender Körper in nicht unbeträchtlicher Menge entstanden, welcher nicht mit dem nach Claus und Erler bei 256° schmelzenden Monobromdiphensäuredibromid identisch sein konnte. Vor Allem unterscheidet er sich durch seine gelbe Farbe von diesem, das farblos ist, ferner ist er unlöslich in kohlensaurem Natron. Durch nochmaliges Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt dieser Substanz nicht erhöht; sie stellt hellgelbe, weiche, wollige Nadeln dar, die sublimirbar sind.

Die Elementaranalyse derselben ergab, dass auch dieser Körper ein Dibromfluorenon ist, welches wir zur Unterscheidung von den Isomeren als δ-Dibromfluorenon bezeichnen.

I. 0·2849 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·0590 *g* Wasser und 0·4815 *g* Kohlensäure.
II. 0·3046 *g* der bei 120° getrockneten Substanz ergaben 0·3384 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_6Br_2O$
	I	II	
C	46·09	—	46·15
H	2·30	—	1·77
Br	—	47·21	47·33

Dem in heissem Alkohol noch nicht völlig gelösten δ-Dibromdiphenylenketon wurde ein Überschuss von Phenylhydrazin zugesetzt, worauf sich Alles löste. Während des Kochens fielen dann orangegelbe, breite, glänzende Nadeln aus. Es wurde mit Eisessig angesäuert, nach dem Erkalten abgesaugt und die Krystalle mit kaltem Alkohol gewaschen.

Dieselben sintern bei 250° und schmelzen bei 252° unter heftiger Gasentwicklung.

Es wurde versucht, dieselben in Alkohol oder Eisessig zu lösen, doch sind dieselben in beiden Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, wesshalb sie durch Auskochen mit Eisessig gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt veränderte sich durch das Auskochen nicht.

Leicht löslich sind dieselben in Aceton, aus dem sie rein gelb erhalten werden können.

0·3094 *g* der bei 120° getrockneten Substanz gaben 18·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° und 736 *mm* Druck.

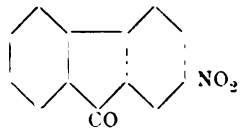
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{12}N_2Br_2$
N	6·62	6·54

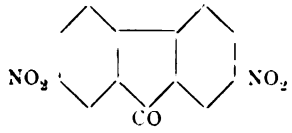
Nitroverbindungen des Fluorenons.

Nachstehende Nitroproducte sind bekannt:

Nitrofluorenon von Schulz[1] durch Einwirkung abgekühlter rauchender Salpetersäure auf das Keton dargestellt; es schmilzt bei 220°. Die Structur desselben muss wohl durch nachstehende Formel ausgedrückt werden:



Dinitrofluorenon durch Erwärmen des Ketons mit rauchender Salpetersäure und durch Oxydation von Dinitrofluoren, durch Nitrirung von Fluorenalkohol und durch Oxydation der Dinitrodiphenylglycolsäure von demselben Autor dargestellt. Es schmilzt bei 290° und seine Structur entspricht der Formel



[1] Liebig's Annalen, 203, 103.

In der Absicht, das Schulz'sche Mononitrofluorenon darzustellen, wurde Fluorenon in durch kaltes Wasser gekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach erfolgter Lösung wurde in Wasser gegossen und die abgeschiedenen Nitroproducte abfiltrirt und gewaschen, dann aus Alkohol umkrystallisirt, beziehungsweise mit Alkohol ausgekocht. Wir konnten zwei Verbindungen isoliren, von denen eine bei 290° schmolz, die andere bei 218°. Wir glaubten somit das bekannte Di-, beziehungsweise Mononitrofluorenon in Händen zu haben.

Für die erstere Verbindung war dies auch zutreffend, während die zweite nicht Mono-, sondern ein isomeres Dinitrofluorenon gewesen ist.

Wir bezeichnen zu ihrer Unterscheidung das bekannte als α-Dinitrofluorenon, das neue Isomere als β-Dinitrofluorenon. Ein ähnliches Resultat erhielten wir, als wir in (nicht rothe) Salpetersäure (spec. Gew. 1·5), welche auf —10° abgekühlt war, fein zerriebenes Fluorenon allmälig eintrugen und durch Rühren die Lösung unter fortwährender Abkühlung beförderten. Die Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und gewaschen. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol und Eisessig konnte aber ausser den beiden obengenannten Verbindungen auch das bekannte Mononitrofluorenon in geringer Menge abgeschieden werden.

Mononitrofluorenon.

Diese Substanz krystallisirt, wie bereits Schulz beobachtete, je nach der Concentration der Lösung in Alkohol, in gelben Nadeln oder Blättchen; wir können überhaupt die Beobachtungen Schulz's in jeder Richtung bestätigen.

0·2155 *g* Substanz gaben bei 746 *mm* Druck und 25° 12·3 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_7O(NO_2)$
N.....	6·23	6·22

Löst man die Substanz in kochendem Eisessig und fügt Phenylhydrazin hinzu, so färbt sich die Lösung intensiv roth; kocht man durch einige Minuten, so fällt beim Erkalten ein dichter, lebhaft rother Niederschlag, Nitrofluorenonhydrazon, aus, der getrocknet ziegelroth ist und unter dem Mikroskope als zu kugeligen Aggregaten zusammengelagerte, ausserordentlich feine, kurze Nädelchen erscheint. Die Substanz schmilzt, rasch erhitzt, bei 210—214° unter Gasentwicklung; sie ist in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich, leicht in Benzol, Aceton und Chloroform. Von einer Analyse des Hydrazons mussten wir wegen Mangel an Material absehen.

α-Dinitrofluorenon.

Die Eigenschaften dieser Verbindung fanden wir in vollkommener Übereinstimmung mit den Angaben von Schultz.

Die Zusammensetzung derselben wurde durch Analyse controllirt.

0·1635 *g* Substanz gaben 0·3438 *g* Kohlensäure und 0·0376 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_6O(NO_3)_2$
C.....	57·34	57·77
H.....	2·55	2·22

Das Keton wurde in Eisessig gelöst, in welchem es selbst in der Kochhitze ziemlich schwer löslich war und Phenylhydrazin zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich tiefroth und es schieden sich sofort dunkel pompejanisch-rothe glitzernde Nadeln ab, die bei raschem Erhitzen bei 257—258° unter stürmischer Zersetzung schmolzen. Kocht man das Präparat mit ungenügenden Mengen Eisessig aus, so schmilzt das ungelöst gebliebene, wie das aus der Lösung abgeschiedene bei der oben angegebenen Temperatur. Das Hydrazon ist in Alkohol sehr schwer löslich, in Eisessig gleichfalls, doch etwas besser. Aus Eisessig wird es stets ganz homogen in Form gekrümmter langer Nadeln erhalten, aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen.

I. 0·2462 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5722 *g* Kohlensäure und 0·0823 *g* Wasser.

II. 0·1994 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 27·30 *cm*³ Stickstoff bei 756 *mm* Druck und 22·5°.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{12}N_4O_4$
	I.	II.	
C.....	63·33	—	63·33
H.....	3·72	—	3·33
N.....	—	15·47	15·55

β-Dinitrofluorenon.

Die Substanz stellt gelbe Nadeln dar, schmilzt bei 220° und ist in Alkohol schwer, doch leichter als die α-Verbindung löslich, in Eisessig löst sie sich viel leichter als diese.

0·3133 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 28·75 *cm*³ Stickstoff bei 743 *mm* Druck und 21°.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_6O(NO_2)_2$
N.....	10·20	10·37

Das Keton wurde in Eisessig gelöst und Phenylhydrazin zugegeben. Schon beim ersten Tropfen trat Rothfärbung ein; bei weiterem Erwärmen schied sich sofort ein krystallinischer rother Niederschlag von ganz anderer Nuance aus, als dem Hydrazon der α-Verbindung eigenthümlich ist. Abgesaugt und mit Eisessig und Alkohol gewaschen, hatten die nach dem Trocknen glitzernden Kryställchen eine dunkel kupferrothe Farbe und erwiesen sich unter dem Mikroskope als durchaus homogene, rechteckig begrenzte flache Nadeln. Aus Eisessig umkrystallisirt, schmelzen sie, rasch erhitzt, bei 227—228° unter Gasentwicklung.

0·1959 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 26·5 *cm*³ Stickstoff bei 740 *mm* Druck und 19°

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{12}N_4O_4$
N.....	16·05	15·55

Es hat sich demnach ergeben, dass sämmtliche von uns untersuchte Chlor-, Brom- und Nitro-Substitutionsproducte des Fluorenons befähigt sind, mit grösster Leichtigkeit Hydrazone zu liefern. Von manchen der Substitutionsproducte ist die Parastellung der Substituenten zur Bindungsstelle der zwei Phenylgruppen erwiesen; von den anderen machen es die Versuchsresultate auf Grund bekannter anderseitiger Beobachtungen wahrscheinlich, dass sie nicht die Orthostellung zur Carbonylgruppe einnehmen.

Die bisherigen Beobachtungen sind daher nicht geeignet, Materiale zur Beurtheilung des Einflusses der Natur und Stellung der Substituenten auf die Möglichkeit der Hydrazonbildung zu liefern. Die Untersuchung wird daher noch auf weitere Substitutionsproducte des Fluorenons ausgedehnt werden. Erst dann soll die Discussion dieser Frage, auch unter Heranziehung der über dieselbe bereits vorliegenden Beobachtungen erfolgen.

Über Papaveraldoxim

von

Dr. **Robert Hirsch.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

In der Literatur finden sich bisher von Ketonen der Pyridinreihe das α-Phenylpyridylketon von Skraup und Cobenzl,[1] die Papaverinsäure und die Pyropapaverinsäure von Goldschmiedt,[2] das β-Phenylpyridylketon von Bernthsen und Mettegang,[3] die von Engler[4] dargestellten α- und β-Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Pyridylketone, ferner von Chinolinketonen ein Methyl- und ein Äthyl-Oxychinolinketon von Friedländer und Göhring,[5] das Acetonylchinolin von Emil Fischer und Hans Kuzel,[6] das Phenylchinaldinketon von Geigy und Königs[7] und das von Friedländer und Eliasberg[8] gewonnene Methylacetylchinolin.

Der einzige Repräsentant eines Isochinolinketons ist bis jetzt das von Prof. G. Goldschmiedt[9] gelegentlich seiner Untersuchungen über Papaverin dargestellte Papaveraldin.

---

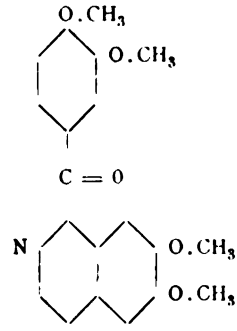
[1] Monatshefte für Chemie, 1883, 479.
[2] Monatshefte für Chemie, 1885, 381, 394.
[3] Berl. Ber., XX, 1209.
[4] Ebenda, XXIV, 2525.
[5] Ebenda, XVI, 1838.
[6] Ebenda, XVI, 163.
[7] Ebenda, XVIII, 2406.
[8] Inaugural-Dissertation, 1890.
[9] Monatshefte für Chemie, 1885, 954.

Von manchen dieser Ketone sind Oxime zwar dargestellt und beschrieben worden, doch liegt über keines der Ketoxime eine Beobachtung bezüglich der zu erwartenden stereochemischen Isomeren vor.

Ich habe es daher auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt unternommen, das Papaveraldoxim in dieser Richtung zu untersuchen.

Bevor ich auf die Besprechung der gefundenen Thatsachen näher eingehe, sei hier erwähnt, dass, wenn ich schon heute das Ergebniss der bisherigen, durchaus noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen veröffentliche, es mit Rücksicht auf den Umstand geschieht, dass ich diese Arbeit wegen meines Abganges vom Institute leider nicht fortsetzen kann. Dieselbe wird von anderer Seite fortgeführt werden.

Als gemischt aromatisches Keton, welchem nach Prof. Goldschmiedt folgende Formel zukommt:



enthält das Papaveraldin einen stickstoffhältigen — den Dimethoxylisochinolin- — und einen Veratrolrest.

Das von Prof. Goldschmiedt[1] dargestellte Oxim bildete flache Nadeln und schmolz bei 245°.

Ich erhielt nach dem angegebenen Verfahren, nach welchem man 70% Oxim erhält, als direct gewonnenes Rohproduct, bei einigen Darstellungen, ein Oxim vom Schmelzpunkt 235°, bei einer anderen Bereitung solches, welches bei 245° schmolz, unter dem Mikroskope homogen erschien und entsprechend der

[1] Monatshefte für Chemie, 1886, 489.

Angabe Goldschmiedt's aus flachen Nadeln bestand. Die Präparate vom Schmelzpunkt 235° erwiesen sich unter dem Mikroskope als ein Gemenge von äusserst feinen Nadeln und breiten, flachen Prismen. Eisenchlorid färbte die Lösungen beider Präparate gelbroth.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren (5—6mal) aus absolutem Alkohol gelang es, den Schmelzpunkt aller Präparate bis auf 254° zu erhöhen, die nun nur aus grossen, flachen Prismen bestanden. Um zu entscheiden, ob diese durch Umkrystallisiren erzielte Erhöhung des Schmelzpunktes nur eine Folge der Reinigung des Präparates war, oder ob hiedurch eine Umlagerung der labilen in die stabile Form des Ketoxims veranlasst worden war, wurden folgende Versuche mit Oxim vom Schmelzpunkt 235° ausgeführt.

1. Das Oxim wurde mit der dreifachen Menge absoluten Alkohols im geschlossenen Rohre 3 Stunden auf 170° erhitzt.

2. Das Oxim wurde bei gewöhnlicher Temperatur in Beckmann'scher Mischung gelöst, unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet und mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

3. Das Oxim wurde durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Keton, ohne Zusatz von Natriumcarbonat, dargestellt.

Die Resultate sind folgende:

Bei dem Versuche 1 wurde der Schmelzpunkt des Oxims durch das Erhitzen nicht geändert.

Versuch 2 ergab nach 24 Stunden zunächst gelbe Krystalle einer Salzsäureverbindung, die abfiltrirt, zwischen Filtrirpapier getrocknet und in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat zerlegt wurden. Das so gewonnene Oxim hatte, ohne umkrystallisirt zu werden, den Schmelzpunkt 254°.

Versuch 3 lieferte nach mehrstündigem Kochen des in absolutem Alkohol gelösten Papaveraldins mit Hydroxylaminchlorhydrat, wobei die Reactionsflüssigkeit eine braune Färbung annahm, erst nachdem die Hälfte Alkohol abdestillirt worden war, braun gefärbte Krystalle von Oximchlorhydrat, die nach einmaligem Umkrystallisiren nur noch schwach gelblich gefärbt waren.

Bei der Behandlung mit Wasser dissociirt die Verbindung theilweise und das abgeschiedene Oxim schmilzt bei 232° bis 235°; zerlegt man hingegen das in verdünnter Salzsäure gelöste Oximchlorhydrat mit kohlensaurem Natron, so zeigt das so gewonnene Oxim den Schmelzpunkt von 253—254°. Das Oxim vom Schmelzpunkte 232—235° konnte nach achtmaligem Umkrystallisiren auch in ein solches, das bei 254° schmilzt, verwandelt werden.

Bekanntlich liefern nach Hantzsch[1] die stereoisomeren Oxime verschiedene Chlorhydrate, aus denen man je nach der Behandlung mit Wasser, also in saurer Lösung oder mit Alkali, die beiden Isomeren getrennt erhalten kann. Es scheint also die eine Configuration in saurer, die andere in alkalischer Flüssigkeit begünstigt zu sein.

Es ist daher die Vermuthung gerechtfertigt, dass die verschiedenen Schmelzpunkte den beiden stereoisomeren Formen des Oxims zukommen, wobei das niedrig schmelzende labile durch die besprochenen Methoden in das höher schmelzende Oxim umgewandelt wird.

Chlorhydrate der Papaveraldoxime.

Wenn man Papaveraldoxim, gleichviel von welchem Schmelzpunkte, unter Erwärmen am Wasserbade in wässeriger Salzsäure auflöst, so krystallisiren nach dem Erkalten, je nach den Bedingungen, wie Mengenverhältniss des Oxims zur lösenden Salzsäure, Dauer des Erhitzens der Lösung, Temperatur, bei welcher die Verbindung ausfällt, intensiv gelbe oder weisse Chlorhydrate von in Bezug auf den Salzsäure- und Wassergehalt, je nach Umständen, wechselnder Zusammensetzung aus.

Der Umstand, dass die Chlorhydrate an der Luft Salzsäure und Wasser verlieren, so dass sie, nur zwischen Filtrirpapier getrocknet, zur Analyse verwendet werden mussten, bringt es mit sich, dass gut übereinstimmende Werthe bei den zahlreichen Analysen wasserhältiger Substanzen, die ich ausgeführt habe, nicht erhalten werden konnten; hingegen lieferten die bei

[1] Berl. Ber. 1891, B. XXIV, 15.

110° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten gelben und weissen Rückstände untereinander und mit der Theorie gut übereinstimmende Zahlen.

Die verschiedenen Papaveraldoximchlorhydrate wurden aus Oxim sowohl mit 1-procentiger, als auch mit 7- und 30-procentiger Salzsäure dargestellt. Die Stärke der Salzsäure übte keinen Einfluss auf den Wasser- und Salzsäuregehalt aus. Das Oxim wurde am Wasserbade nur so lange mit Salzsäure erwärmt, als zur Lösung nothwendig war; nach dem Erkalten schied sich dann das Chlorhydrat krystallinisch ab. Die Lösung ist unter allen Umständen goldgelb gefärbt. Die zahlreichen Versuche ergaben, dass sich stets aus concentrirten Lösungen (d. i. 1 Oxim : 10 Säure) unabhängig von der Concentration der Salzsäure beim Abkühlen ein hell gefärbter Syrup ausschied und gleichzeitig gelbes Chlorhydrat in feinen, seidenglänzenden, flachen Nadeln (*A*), concentrisch zu Büscheln angehäuft, krystallisirte, die sich am Filter zu einem dichten Filz zusammenlegten. Der Syrup wurde beim Verreiben mit den Krystallen ebenfalls krystallinisch, so dass die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Dagegen krystallisirt aus Lösungen von geringerer als oben angegebener Concentration gewöhnlich weisses Chlorhydrat aus; nur einmal war über Nacht aus einer verdünnten Lösung auch die gelbe Modification ausgefallen, was wohl mit der langsamen und ohne Störung vor sich gegangenen Abkühlung zu erklären war. Unter dem Mikroskope erschienen die Krystalle des weissen Chlorhydrates (*B*) als rhombische, gut ausgebildete Prismen, die sich zu körnigen Aggregaten zusammenlagern.

Erhitzt man jedoch die Lösung des Oxims in Salzsäure längere Zeit am Wasserbade in einer Schale, so dass ein Theil des Lösungsmittels verdampft, so färbt sich die Lösung dunkler, die Krystallisation beginnt erst einige Stunden nach dem Erkalten und die gelben Krystalle sind wesentlich verschieden von den oben beschriebenen. Sie bilden grosse, quadratische Tafeln, die sich fest an die Wandung der Schale anlegen (*C*).

Bei dem Versuche, die Lösung von Oxim in Salzsäure ohne Verdampfung von Lösungsmittel, also am Rückfluss-

kühler längere Zeit zu kochen, wurden beim Erkalten gelbe Krystalle (*D*) von ähnlicher Beschaffenheit, wie die erst beschriebenen (*A*) erhalten. Doch zeigte sich, wie später mitgetheilt werden soll, bezüglich derselben eine Verschiedenheit mit jenen, in Bezug auf den Wassergehalt.

Genaue und oft wiederholte Beobachtungen haben ergeben, dass sich stets aus concentrirten Lösungen, in denen sich die Verbindung theilweise syrupös ausscheidet, neben der Hauptmenge der gelben, nadelförmigen Modification (*A*) eine ganz geringe Menge weisser Krystalle ausschieden, die Anlass zu folgender interessanten Erscheinung gaben.

Während des Pressens dieses im Wesentlichen aus gelben Krystallen *A* bestehenden Gemisches zwischen Filtrirpapier verschwindet in dem Grade, als die Verbindung trocken wird, die gelbe Farbe und das Präparat wird weiss. Wird nun das weiss gewordene Präparat neuerlich in der Mutterlauge gelöst und krystallisiren gelassen, so fallen wieder überwiegend gelbe Krystalle aus, mit welchen das Experiment wiederholt werden kann. Es ist nachgewiesen worden, dass nur dann die gelbe Modification als solche erhalten bleibt, wenn jede Spur des weissen Chlorhydrates ausgeschlossen wird, was in einzelnen Fällen dadurch erreicht werden konnte, dass die gelben Krystalle rasch abfiltrirt wurden, nachdem die in der Regel auf der Oberfläche schwimmenden weissen Kryställchen entfernt worden waren. Doch selbst in diesen Fällen geht die trockene gelbe Verbindung (*A*) nach einigen Tagen unter Erhaltung der Krystallform, wenn auch unvollständig in die weisse (*B*) über. Werden die gelben Krystalle in der Mutterlauge mit einem Glasstabe kräftig durchgerührt, so wandelt sich die gelbe Modification (*A*) fast augenblicklich in die weisse (*B*) um, eine Umwandlung, die nach einigen Tagen auch von selbst eintritt.

Anders verhält sich die gelbe tafelförmige Verbindung (*C*), der keine weissen Krystalle beigemengt sind. Weder durch Reiben mit einem Glasstabe, noch durch längeres Stehen in der Mutterlauge wird der Übergang in die weisse Modification herbeigeführt.

Einmal im Besitze der beiden Chlorhydrate *A* und *B*, braucht man bloss eine Lösung des Oxims in Salzsäure mit der einen

oder der anderen Modification zu impfen, um das entsprechende Chlorhydrat zur Abscheidung zu bringen. Der Unterschied der unter verschiedenen Bedingungen, wie oben geschildert, zu erhaltenden gelben Verbindungen, der sich, wie schon erwähnt, in der Krystallform offenbart, findet auch in ihrer Zusammensetzung seinen Ausdruck.

Sämmtliche Verbindungen verlieren schon beim Stehen im Exsiccator Wasser und einen Theil der Salzsäure. Während die gelbe nadelförmige Verbindung (*A*) beim Erhitzen auf 110° fast vollständig weiss wird, nimmt die gelbe tafelförmige (*C*) bei dieser Temperatur eine intensivere Gelbfärbung an.

Die weisse Modification wird beim Erhitzen theilweise gelb, so dass der Rückstand nicht homogen erscheint.

Sämmtliche Trockenrückstände, von welchen vorgreifend mitgetheilt werden soll, dass sie die Zusammensetzung

$$C_{20}H_{20}N_2O_5 . HCl$$

haben, schmelzen unscharf zwischen 181—200°. Alle frisch bereiteten, zwischen Filtrirpapier getrockneten Chlorhydrate sind in Wasser, absolutem Alkohol leicht löslich (die gelben Salze schneller als die weissen), in Äther sind beide unlöslich, so dass dieselben aus concentrirter alkoholischer Lösung durch Äther ausgefällt werden können.

Die Trockenrückstände, gleichviel aus welchem Salze sie erhalten wurden, lösen sich nicht unzersetzt in Wasser, sie dissociiren unter Abscheidung von Oxim in gleicher Weise. Der Schmelzpunkt der so abgeschiedenen Oxime schwankt zwischen 245 und 248°.

Untersuchung des gelben nadelförmigen Chlorhydrates (*A*).

Die Verbindung schmilzt bei 80—86° im Krystallwasser, bei 109° tritt Gasentwicklung ein, bei weiterem Erhitzen erstarrt die Substanz wieder, um wieder bei 210—230° unter Gasentwicklung und Zersetzung zu schmelzen. Zur Analyse wurden die Substanzen, da sie alle, wie bereits erwähnt, schon beim Stehen an der Luft Salzsäure und Wasser abgeben, immer, auch die nachstehend beschriebenen, in gleicher Weise so lange zwischen Filtrirpapier gepresst und durch wiederholtes

Zerkleinern der Substanz neue Oberflächen geschaffen, bis die Verbindung trocken zu sein schien.

Von den nachstehenden Bestimmungen beziehen sich I, II und III auf Substanz von einer Darstellung, zu den übrigen wurde jedesmal Substanz von anderer Darstellung verwendet. Zur Wasserbestimmung wurde die zwischen Filtrirpapier getrocknete Substanz im Wasserstoffstrome im Luftbade auf 110° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Im vorgelegten Wasser wurde die Salzsäure titrimetrisch bestimmt und vom Gesammtverlust abgezogen.

I. 0·3012 *g* Substanz gaben 0·4075 *g* Kohlendioxyd und 0 1985 *g* Wasser.

II. 0·2360 *g* Substanz gaben 0·0963 *g* Chlorsilber.

III. 0·5050 *g* Substanz bis zur Gewichtsconstanz auf 110° im Wasserstoffstrome erhitzt, verloren 0·1807 *g* an Gewicht, wovon auf Salzsäure 0·01825 *g* entfielen, welche durch Titration des vorgeschlagenen Wassers ermittelt wurden.

IV. 0·5289 *g* Substanz bis zur Gewichtsconstanz auf 110° erhitzt, verloren 0·1950 *g* an Gewicht, wovon auf Salzsäure 0·0182 *g* entfielen.

V. 0·7405 *g* Substanz bis zur Gewichtsconstanz auf 110° erhitzt, verloren 0·2440 *g* an Gewicht, wovon 0·0230 *g* auf Salzsäure entfielen.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C	36·88	—	—	—	—
H	7·30	—	—	—	—
HCl	—	10·28	—	—	—
H_2O	—	—	32·17	33·11	29·84

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5 2HCl + 12H_2O$
C	36·52
H	7·00
HCl	11·11
H_2O	32·87

Aus diesen Analysen ist es wohl gestattet, den Schluss zu ziehen, dass das Chlorhydrat *A* 2 Moleküle Salzsäure und 12 Moleküle Krystallwasser enthält. Es ist demnach sowohl an dem Stickstoff des Isochinolins, als auch an die Oximgruppe Salzsäure hinzugetreten.

Dass die Analysen insbesondere im Wasser und Salzsäuregehalt nicht besonders gut mit den theoretischen Werthen übereinstimmen und auch untereinander etwas grosse Differenzen zeigen, ist dem bereits erörterten Umstande zuzuschreiben, dass es kaum möglich ist, lufttrockene, aber nicht verwitterte Substanz zur Analyse zu bringen. Überdies kommt hier vielleicht auch noch in Betracht, dass dem Salze wahrscheinlich, unter Umständen, auch solches von geringerem Wassergehalte in kleiner Menge beigemengt sein könnte.

Die Analysen der fast rein weissen Trockenrückstände obiger Salze ergaben folgende Resultate:

I. 0·2043 *g* Substanz gaben 0·4450 *g* Kohlendioxyd und 0·0998 *g* Wasser.

II. 0·3130 *g* Substanz gaben 0·1069 *g* Chlorsilber.

III. 0·2925 *g* Substanz gaben 0·0961 *g* Chlorsilber.

IV. 0·2892 *g* Substanz gaben 17·6 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 14·5° C und 737 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5.HCl$
	I	II	III	IV	
C	59·37	—	—	—	59·33
H	5·42	—	—	—	5·19
HCl	—	8·66	8·36	—	9·02
N	—	—	—	6·92	6·92

Der weisse Trockenrückstand obigen Salzes ist demnach wasserfreies Oximchlorhydrat von der empirischen Formel $C_{20}N_{20}H_2O_5HCl$. Da Papaveraldinchlorhydrat beim Erhitzen auf

110° schon leicht sämmtliche Salzsäure verliert, so dürfte der Substanz wohl nachstehende rationelle Formel

$$(CH_3O)_2C_6H_3C{-}C_9H_4N(OCH_3)_2$$

$$N\ OH\ HCl$$

zukommen.

Dieser Rückstand beginnt bei 195° zu schmelzen, weiter erhitzt tritt bei 210° Braunfärbung ein.

Untersuchung des gelben, in rhombischen Tafeln krystallisirenden Oximchlorhydrats (*C*).

Die Verbindung schmilzt bei 95°, bei 110° tritt Gasentwicklung unter starker Gelbfärbung ein; noch weiter erhitzt, wird die geschmolzene Masse bei 210° unter Braunfärbung zersetzt. Auch hier musste wegen der Schwierigkeit trockene und anderseits unverwitterte Substanz zur Analyse zu bringen, wie bei den Analysen von *A* die abfiltrirte Substanz, nachdem sie scharf zwischen Filtrirpapier gepresst worden war, direct verwendet werden.

Die Bestimmungen I, III, V beziehen sich auf Substanz derselben Darstellung, II, IV auf solche einer zweiten und VI auf Substanz einer dritten Bereitung.

I. 0·2910 *g* Substanz gaben 0·5065 *g* Kohlendioxyd und 0·1490 *g* Wasser.

II. 0·2427 *g* Substanz gaben 11 cm^3 feuchten Stickstoff bei 16·5° C. und 751·6 *mm* Barometerstand.

III. 0·2580 *g* Substanz gaben 0·1365 *g* Chlorsilber.

IV. 0·3031 *g* Substanz gaben 0·1615 *g* Chlorsilber.

V. 0·3360 *g* Substanz verloren bis zur Gewichtsconstanz auf 110° erhitzt 0·655 *g* an Gewicht, wovon auf Salzsäure 0·0182 *g* entfielen.

VI. 0·4113 *g* Substanz bis zur Gewichtsconstanz auf 110° getrocknet, verloren 0·0906 *g* an Gewicht, wovon auf Salzsäure 0·0255 *g* entfielen.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
C.....	47·45	—	—	—	—	—
H.....	5·67	—	—	—	—	—
N.....	—	5·21	—	—	—	—
HCl.....	—	—	13·44	13·49	—	—
H_2O	—	—	—	—	14·0	15·81

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5\,2HCl+4H_2O$
C.....	46·78
H.....	5·65
N.....	5·45
HCl.....	14·23
H_2O.....	14·08

Aus diesen Analysen, welche, wie zu erwarten war, aus den bereits hervorgehobenen Gründen keine scharf stimmenden Zahlen ergaben, ist zu entnehmen, dass dieses Salz, das immer unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen entsteht, sich von dem erstbeschriebenen (*A*) durch den Krystallwassergehalt unterscheidet. Bemerkenswerth ist, dass beim Trocknen des Salzes bei 110°, also bei derselben Temperatur, welche auch bei *A* eingehalten wurde, Rückstände erhalten wurden, welche nach den untenstehenden analytischen Bestimmungen dieselbe Zusammensetzung wie jene von *A* haben, aber intensiv gelb gefärbt sind, während jene weiss wurden.

Diese gelben Rückstände schmelzen bei 170°, bei 180° tritt Gasentwicklung und Dunkelfärbung ein.

I. 0·3169 *g* Substanz gaben 0·1090 *g* Chlorsilber.
II. 0·2592 *g* Substanz gaben 0·0889 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5HCl$
	I	II	
HCl.....	8·71	8·72	9·02

Untersuchung des Papaveraldoximchlorhydrats (*D*).

Das ebenfalls gelbgefärbte Chlorhydrat war entstanden, als Papaveraldoxim vom Schmelzpunkt 238° mit wässeriger 7% Salzsäure 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht worden war. Es stellte kleine nadelförmige Krystalle dar, die äusserlich dem Chlorhydrate *A* sehr ähnlich waren, die aber, wie die Analyse zeigt, einen bedeutend geringeren Salzsäure- und Wassergehalt hatten.

I. 0·2460 *g* Substanz gaben 0·4700 *g* Kohlendioxyd und 0·1298 *g* Wasser.

II. 0·2043 *g* Substanz auf 130° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt, verloren 0·0316 *g* an Gewicht, wovon auf Salzsäure 0·0089 *g* entfielen.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5HCl+3H_2O$
	I	II	
C	52·07	—	52·34
H	5·85	—	5·88
H_2O	—	11·09	11·77

0·1727 *g* überwiegend gelber Trockenrückstand gaben 0·0433 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5.HCl$
HCl	6·36	9·02

Die grosse Differenz im Chlorgehalte dürfte im folgenden seine Erklärung finden:

Da das Chlorhydrat beim Erhitzen auf 110° an der der Flamme zugewendeten Seite des die Substanz enthaltenden Schiffchens weiss geworden war, wurde versucht, ob durch stärkeres Erhitzen die Substanz ganz weiss zu erhalten wäre, was selbst bei 130° nicht erreicht wurde; hiebei hatte sich ein weiterer Gewichtsverlust ergeben.

Rechnet man nun zu dem, direct im Rückstande gefundenen Salzsäuregehalt, jenen hinzu, welcher beim Erhitzen der wasserhältigen Substanz entwichen und durch Titration des vorgeschlagenen Wassers ermittelt worden war, so ergibt sich, auf trockene Substanz bezogen, nachstehender Gesammtchlorgehalt.

Die bei Analyse II gewogene Substanz $= 0{\cdot}2043\,g$ lieferte im Wasserstoffstrom erhitzt $0{\cdot}00894\,g$ Chlorwasserstoffsäure, im Rückstande $0{\cdot}0110\,g$ Salzsäure, daher im Ganzen $0{\cdot}0199\,g$, welche, auf Rückstand plus beim Erhitzen entwichene Salzsäure bezogen, ergibt:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5HCl$	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5 2HCl$
HCl	10·97	9·02	15·26

Mit Rücksicht auf die geringe Menge Substanz, welche für die Chlorbestimmung noch zur Verfügung stand, auf die Ungenauigkeit, welche der Titration bei so kleinen Quantitäten anhaftet, auf die schon wiederholt erwähnten, in der Natur dieser Verbindungen gelegenen Schwierigkeiten bei der Abwägung derselben, ist man wohl auf Grund der Analysen trotz der nicht befriedigenden Übereinstimmung im Chlorgehalte anzunehmen berechtigt, dass unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen ein Salz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_2O_5 . HCl + 3H_2O$ entstehe.

Untersuchung des weissen Oximchlorhydrates (*B*).

Diese in Bezug auf ihre Entstehungsbedingungen und auf ihr Aussehen bereits beschriebene Substanz sintert bei 90° und schmilzt bei 220°—225° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung. Es wurde festgestellt, dass die Substanz im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet $18{\cdot}56\%$ an Gewicht verliert und dass dabei nicht nur Wasser, sondern auch Salzsäure fortgeht.

I. 0·3050 *g* zwischen Filtrirpapier getrocknete Substanz gaben 0·4558 *g* Kohlendioxyd und 0·1930 *g* Wasser.

II. 0·6073 *g* zwischen Filtrirpapier getrocknete Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° bis zur Gewichtsconstanz 0·1988 *g* an Gewicht, wovon auf Salzsäure 0·0113 *g* entfielen.

III. 0·2778 *g* Substanz, zwischen Filtrirpapier getrocknet, verloren bis zur Gewichtsconstanz auf 110° erhitzt 0·0915 *g* an Gewicht, wovon 0·0058 *g* auf Salzsäure entfielen.

IV. 0·3432 *g* zwischen Filtrirpapier getrocknete Substanz gaben 0·1173 *g* Chlorsilber.

V. 0·2443 *g* zwischen Filtrirpapier getrocknete Substanz gaben 0·0819 *g* Chlorsilber.

VI. 0·3162 *g* zwischen Filtrirpapier getrocknete Substanz gaben 0·1316 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
C.....	40·75	—	—	—	—	—
H.....	7·01	—	—	—	—	—
H_2O.....	—	30·87	34·43	—	—	—
HCl.....	—	—	—	8·68	8·51	8·85

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5HCl+10H_2O$
C.....	41·66
H.....	7·01
H_2O.....	30·79
HCl.....	6·24

Von diesen Bestimmungen stammen I, II und IV von Substanz derselben Darstellung, während III, V und VI von drei anderen Bereitungen stammen. Es scheint also, dass dieses weisse Chlorhydrat nur 1 Molekül Salzsäure und 10 Moleküle Krystallwasser enthalte; möglicherweise ist demselben eine kleine Menge einer Verbindung, die 2 Moleküle Salzsäure enthält, beigemengt oder haftet ihnen etwas freie Salzsäure an.

Die Analysen der gelblich-weissen Trockenrückstände, die bei 185—187° schmelzen, ergaben folgende Resultate:

I. 0·1695 *g* Substanz gaben 0·3682 *g* Kohlendioxyd und 0·0841 *g* Wasser.
II. 0·2250 *g* Substanz gaben 0·0765 *g* Chlorsilber.
III. 0·1858 *g* Substanz gaben 0·0655 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5.HCl$
	I.	II.	III.	
C.....	59·23	—	—	59·33
H.....	5·48	—	—	5·19
HCl.....	—	8·63	8·91	9·02

Dieser schwach gelbliche Trockenrückstand des weissen Chlorhydrat $C_{20}H_{20}N_2O_5HCl+3H_2O$ (*B*) hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie der weisse Trockenrückstand des gelben Salzes $C_{20}H_{20}N_2O_5\,2HCl+12H_2O$ (*A*) und wie der gelbe Rückstand des ebenfalls gelben Salzes $C_{20}H_{20}N_2O_5\,2HCl+4H_2O$ (*C*). Die Rückstände unterscheiden sich auch durch ihre Schmelzpunkte, und zwar liegt derjenige des schwach gelblich gefärbten, aus dem weissen Salze *B* erhaltene bei 185—187°, während der gelbe Rückstand aus *C* bei 170°, der weisse aus *A* bei 195—210° beobachtet wurde. Vielleicht ist, darauf deutet Färbung und Schmelzpunkt hin, der Rückstand von *C* ein Gemenge jener von *A* und *B*.

Versuch der Configurationsbestimmung des Papaveraldoxims vom Schmelzpunkte 235°.

I. Umlagerungsversuch mit Phosphorpentachlorid nach der von Hantzsch[1] angegebenen Methode.

2 *g* fein gepulvertes Oxim wurden in 100 cm^3 absolut trockenen Äthers suspendirt und unter Kühlung und öfterem Schütteln Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen so lange

[1] Berl. Ber., XXIV, S. 13.

hinzugesetzt, bis ein grösserer Überschuss am Boden des Gefässes sichtbar wurde (3 *g*). Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids begann alsbald, was an der Gelbfärbung des Äthers, wie auch an der des aufgeschlemmten Oxims ersichtlich war. Zur rascheren Beendigung dieser Reaction wurde das Reactionsgemisch in einem Schüttelapparate 48 Stunden hindurch in fortwährender Bewegung erhalten. Das ungelöst gebliebene Product war nach dieser Zeit intensiv roth, der Äther schwach gelblich gefärbt. Der Äther hinterliess nach dem Destilliren am Wasserbade einen Rückstand, der stark nach Phosphoroxychlorid und Salzsäure roch. Das lufttrockene rothe, wie Mennige aussehende Reactionsproduct, dem noch Phosphorpentachlorid beigemengt war, wurde nun tropfenweise mit destillirtem Wasser versetzt, wobei Salzsäureentwicklung stattfand. Das Product nahm eine blutrothe Färbung an, ging theilweise in Lösung, fiel jedoch bei grösserem Wasserzusatz wieder als orangerother Niederschlag aus, der abgesaugt, gewaschen und auf Thon getrocknet wurde. Dieser Körper färbte sich bei 170° hellgelb, bei 215° weiss und schmolz bei 238° unter starker Gasentwicklung und gleichzeitiger Zersetzung. Er löste sich in absolutem Alkohol beim Kochen mit orangerother Farbe und krystallisirte nach dem Erkalten in gelben Nadeln aus, welche sich bei 238° dunkel färben und bei 244° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung enthält Chlor, welches, sowohl durch Kochen mit Wasser, als durch Verreiben mit Natronlauge, der Verbindung entzogen werden kann. Zur quantitativen Chlorbestimmung dieser Verbindung wurde mit chlorfreier Natronlauge dreimal gekocht und die Salzsäure im Filtrat mit Silbernitrat gefällt.

Nachstehende Analyse zeigt, dass die Substanz, welche gewiss verschieden von diesen, denselben Chlorgehalt hat, wie die Trockenrückstände der Oximchlorhydrate; dies musste erwartet werden, wenn die Beckmann'sche Umlagerung stattgefunden hatte; das entstandene Umlagerungsproduct musste noch die Fähigkeit haben, am Isochinolinstickstoff Salzsäure zu fixiren.

0·5000 *g* Substanz gaben 0·1687 *g* Silberchlorid.

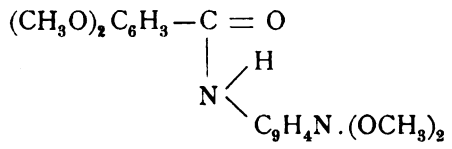
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5HCl$
HCl	8·54	9·02

Der Schmelzpunkt der durch Natronlauge abgeschiedenen schwach gelb gefärbten Substanz liegt bei 170°.

Die Verbrennung ergab Zahlen, wie sie den durch die Beckmann'sche Umlagerung zu erwartenden, dem Oxime isomeren Körpern

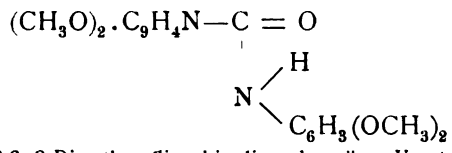
I.



Veratrumsäure-*B*-2, 3-Dimethoxylisochinolylamid

oder

II.



B-2, 3-Dimethoxylisochinolincarbonsäure-Veratrylamid

zukommen mussten.

0·1726 *g* Substanz gaben 0·4115 *g* Kohlendioxyd und 0·0825 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5$
C	65·0	65·21
H	5·31	5·43

Um zu erfahren, welche der beiden Formeln dem vorliegenden Körper entspricht und hiedurch die Configuration des niedrig schmelzenden Oxims festzustellen, wurde die Substanz mit concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1·15 vier Stunden

im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt, um die hydrolytische Spaltung herbeizuführen. Der Inhalt war dunkel gefärbt und bis auf einen geringen schwarzen Rest war Alles in Lösung gegangen. Im Rohr war starker Druck vorhanden, das entweichende Gas färbte die Gasflamme grün (Chlormethyl); in Barytwasser geleitet, entstand Trübung.

Die stark saure Reactionsflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und in Kohlensäureatmosphäre mit Äther bis zur Erschöpfung behandelt. Die röthlich gefärbten ätherischen Auszüge wurden vereinigt und der Äther am Wasserbade abdestillirt, der schmierigbraune Rückstand wurde mit Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre gekocht, von unlöslichen schwarzen Flocken filtrirt, das Filtrat mit Äther abermals ausgeschüttelt, dieser dann im Vacuum eingedunstet, wobei gelblich gefärbte, krystallinische Nadeln in geringer Menge zurückblieben.

Diese Nadeln sind in Wasser leicht löslich und wurden durch nachstehende Reactionen als mit Brenzcatechin identisch erkannt.

1. Eisenchlorid färbt die Lösung smaragdgrün, bei Zusatz von Ammoniak schlägt die Färbung in Roth über.

2. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird in der Kälte reducirt.

3. Fehling'sche Lösung wird erst beim Kochen reducirt.

4. Bleizucker erzeugt keinen Niederschlag.

5. Bleiessig erzeugt einen weissen Niederschlag.

Dieser Befund bestätigte die schon a priori naheliegende Vermuthung, die durch die Beobachtungen beim Öffnen der Druckröhren bestätigt wurde, dass die Salzsäure bei der Versuchstemperatur nicht nur hydrolytische Spaltung des Umlagerungsproductes, sondern auch Abspaltung der Methoxylgruppen bewirken werde.

Es musste daher aus dem der Formel I entsprechenden Veratrumsäure-*B*-2-, 3-Dimethoxylisochinolinamid, Veratrumsäure und dann aus dieser Protocatechusäure, schliesslich Brenzcatechin gebildet worden sein. Ein besonderer Versuch zeigte, dass Protocatechusäure bei 160° mit Salzsäure derselben Concentration wie die angewendete, in der That in Kohlendioxyd und Brenzcatechin zersetzt werde. Leider konnte aus

der Reactionsmasse weder aus saurer, noch alkalischer Lösung sonst ein brauchbares Product isolirt werden, da in Folge der Abspaltung von Methyl der Methoxylgruppen, hydroxylhältige Spaltungsproducte entstanden waren, die selbst in sehr verdünnter Lösung sehr intensive Farbenreactionen mit Eisenchlorid gaben, aber nahezu schwarz gefärbt waren und absolut keine Neigung zur Krystallisation zeigten.

Mit Rücksicht auf die nur geringe Menge Brenzcatechin, welche nachgewiesen werden konnte, ist ein sicherer Schluss auf die Configuration des in Arbeit genommenen Oxims nicht zulässig, da ja möglicherweise auch alle vier Spaltungsproducte, welche hier in Betracht kommen, entstanden sein können und drei hievon sich in Folge der Nebenwirkung, welche die Salzsäure ausübt, der Beobachtung entzogen haben konnten.

Ähnlichen Erfolg hatte auch ein Versuch durch Anwendung von Beckmann'scher Mischung (mit Salzsäure gesättigter Eisessig und Essigsäureanhydrid) in der Hitze, die Configuration des Oxims zu bestimmen. Auch hier konnte nur Brenzcatechin nachgewiesen werden. Bei der Behandlung des Oxims (Schmelzpunkt 235°) mit Schwefelsäure, die mit einem Drittel ihres Gewichtes Wasser verdünnt worden war, wurde nach 3 Minuten langem Erwärmen im Wasserbade im Filtrate der verdünnten Lösung, aus welcher sich ein gelbes Sulfat — wahrscheinlich saures Papaveraldinsulfat — ausgeschieden hatte, durch Natriumcarbonat noch unverändertes Oxim nachgewiesen. Dasselbe wurde durch das typische Verhalten — Umwandlung seines gelben Chlorhydrates durch Rühren mit einem Glasstabe in das weisse — erkannt. Der Versuch wurde daher wiederholt, jedoch 10 Minuten lang am Wasserbade erhitzt. Jetzt konnte nur mehr Papaveraldin aus der Lösung isolirt werden.

Papaveraldylamin.

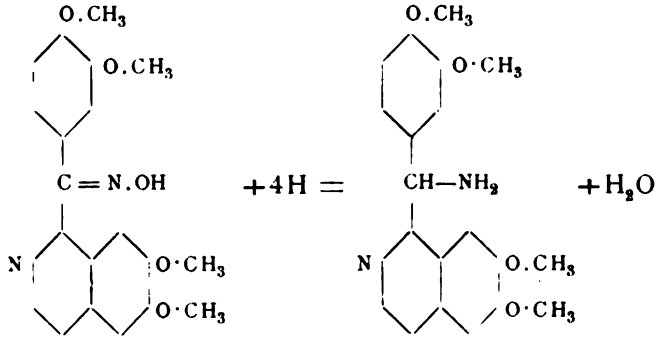
Aldoxime wie Ketoxime geben, wie dies zuerst H. Goldschmidt[1] nachgewiesen hat, bei der Reduction primäre Amine.

Es ist mir gelungen, auch das Papaveraldoxim in saurer Lösung mit Natriumamalgam zu reduciren und ich gelangte so zu einer Base, dem Papaveraldylamin, die ein grösseres

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, XIX, 3232.

Interesse verdient, weil durch die Reduction das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe assymetrisch wird.

Die neue Base muss nach folgender Gleichung entstanden sein:



2 *g* Oxim vom Schmelzpunkte 235° wurden in 300 cm^3 absoluten Alkohol gelöst und in die klare, farblose, abgekühlte Lösung, die durch successiven Zusatz von Eisessig stets sauer erhalten wurde, bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach 200 *g* $2^1/_2$procentiges Natriumamalgam eingetragen. Die Reduction dauerte 5 Stunden. Die Reactionsflüssigkeit war schwach gelblich gefärbt und gegen Ende der Reaction konnte eine Erwärmung auf 35° constatirt werden. Die vom Quecksilber und vom ausgeschiedenen essigsauren Natron befreite alkoholische Lösung wurde auf ein Drittel des Volumens eingeengt und in die dreifache Menge Wasser gegossen. Dann wurde mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, wobei sich ein gelber Körper, theils schmierig, theils flockig abschied, der beim Schütteln mit Äther in diesen überging. Der ätherische Auszug wurde über calcinirter Pottasche getrocknet und ein Theil mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Es fiel ein gelblich weisser voluminöser Niederschlag aus, der abfiltrirt und im Vacuum getrocknet, analysirt wurde.

0·4980 *g* Substanz gaben 0·1910 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_4HCl$
HCl.....	9·70	9·34

Das Chlorhydrat ist in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich.

Um die freie Base zu gewinnen, wurde der Äther vom anderen Theile der Lösung am Wasserbade abdestillirt, wobei ein gelbbraunes, durchsichtiges, vanillenartig riechendes Öl zurückblieb, das im Luftpumpenexsiccator zu einer durchsichtigen, gelbbraunen Masse erstarrte. Der Körper ist in absolutem Alkohol und Äther leicht löslich und schmilzt bei 80—85° unter Aufschäumen.

Nachfolgende Kohlen- und Wasserstoffbestimmung zeigt, dass thatsächlich die freie Base vorlag.

0·1490 *g* Substanz gaben 0·3720 *g* Kohlendioxyd und 0·0890 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_4$
C	68·05	67·79
H	6·57	6·21

Die salzsaure Lösung der Base gab mit Platinchlorid sofort einen gelben flockigen Niederschlag, der mit Rücksicht auf die geringe Menge, die zur Verfügung stand, nicht analysirt werden konnte.

Chemische Untersuchung der Samen von Nephelium lappaceum und des darin enthaltenen Fettes

von

Max Baczewski.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Unter den Droguen, welche Herr Privatdocent Dr. Schiffner von seiner Expedition nach Java mitgebracht hatte, befand sich auch obiger Samen, welchen ich, auf Herrn Prof. G. Goldschmiedt's Anregung hin, näher studirte.

Untersuchung des Samens.

Herr Prof. H. Molisch hatte die Freundlichkeit, den Samen mikroskopisch zu untersuchen und darüber nachstehende Angaben zur Verfügung zu stellen.

»Der Same von *Nephelium lappaceum* besteht aus einer bräunlichen, dünnen Schale, welche in dem mir zur Untersuchung gegebenen Materiale bereits theilweise entfernt war, und dem grossen Embryo. Ein Endosperm fehlt, wie bei allen Sapindaceen. Der Embryo setzt sich aus zwei grossen, dicken, schief übereinanderliegenden Keimblättern und einem im Verhältniss verschwindend kleinen Würzelchen zusammen.

Schnitte lassen bei mikroskopischer Untersuchung erkennen, dass die Keimblätter, abgesehen von ihrer Epidermis und ihren zarten Gefässbündeln, sich fast ausschliesslich aus dünnwandigen, isodiametrischen und abgerundet polygonalen Parenchymzellen aufbauen, welche in ihrem Inhalte Plasma, Fett, sehr kleine Proteïnkörner und eine grosse Anzahl von

Stärkekörnern führen. Die Stärke bietet jedenfalls den hervorstechendsten Inhaltskörper der Zellen. Die Stärkekörner sind entweder einfach und dann rund, oder sie sind häufig 2—4fach zusammengesetzt und dann deren Theilkörner abgerundet polygonal.

Abgesehen von einem hellen Kern ist keinerlei Structur wahrzunehmen. Die Grösse der Einzelkörner schwankt zwischen 5—14 μ und beträgt im Durchschnitt zumeist 10 μ.

Zur chemischen Untersuchung wurde der Same in einer Handmühle gemahlen und ohne Weiteres zur Bestimmung des Wassers, der Asche, des Fettes und des Stickstoffgehaltes verwendet, während der Gehalt an Stärke, Rohfaser und Zucker in den getrockneten Rückständen von der Extraction mit Äther ermittelt und dann auf den Samen bezogen wurde.

Bestimmung des Wassers. Der zerkleinerte Same wurde bei 100° getrocknet, wobei jedoch völlige Gewichtsconstanz nicht zu erreichen war.

I. 7·8252 *g* Substanz erlitten einen Gewichtsverlust von 0·4356 *g*.

II. 6·7462 *g* Substanz erlitten einen Gewichtsverlust von 0·4172 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
Wasser.....	5·56	6·18

Fettbestimmung. Dieselbe wurde im Soxhlet'schen Extractionsapparate vorgenommen, und zwar wurde jedesmal bis zur völligen Erschöpfung extrahirt.

I. 63 *g* Samen gaben an Alkohol 20·1 *g* trockenen Extractes ab.
II. 20 » » » » 6·3 » » »
III. 58·3 » » » Äther 22·2 » » »
IV. 31·0 » » » » 11·8 » » »
V. 29·65 *g* » » » Petroleumäther 10·4 *g* trockenen Extractes ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
Extract.....	31·9	31·5	38·09	38·06	35·07

Die getrockneten Extracte waren bei Zimmertemperatur fest und je nach dem Extractionsmittel verschieden gefärbt; sie zeigten eine schon makroskopisch wahrnehmbare krystallinische Structur. Alkohol lieferte einen gelbbraunen, Äther einen gelben, Petroleumäther einen ganz hellgelben Extract. Ein jeder dieser Extracte war vollständig verseifbar, wodurch nachgewiesen ist, dass dieselben kein Cholesterin enthalten.

Die mit Petroleumäther bei Bestimmung V erhaltenen Extractionsrückstände gaben an Äther noch $0·4\,g = 1·34\%$ einer Substanz ab, welche beim Verbrennen nicht den Geruch von verbranntem Fett zeigte. Sie löste sich in wässeriger, verdünnter Kalilauge in der Kälte nahezu vollständig, konnte mit verdünnter Säure daraus ausgefällt werden und färbte sich, in Chloroform gelöst, auf Zusatz von Eisessig und concentrirter Schwefelsäure zuerst roth, dann smaragdgrün. Lecithin konnte nicht nachgewiesen werden, da die Substanz nach der Oxydation mit Salpetersäure keine Phosphorsäurereaction gab.

Asche. Nachdem das Wasser, durch längeres Erhitzen auf 100°, entfernt worden war, wurde unter Anwendung von schwacher Glühhitze verascht.

I. 7·8252 *g* Substanz gaben 0·1522 *g* Asche.
II. 12·8866 *g* Substanz gaben 0·2545 *g* Asche.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
Asche.....	1·94	1·97

Bestimmung des Stickstoffes. Hiebei wurde die Methode von Kjeldahl in der ihr von Wilfart ertheilten Modification angewendet.

I. 1·1931 *g* Substanz lieferten 0·01724 *g* Ammoniak.
II. 1·2028 *g* Substanz lieferten 0·01736 *g* Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
N.....	1·42	1·43

Durch Multiplication mit der conventionellen Zahl 6·25 ergibt sich:

In 100 Theilen

	I	II
Eiweiss.....	8·86	8·93

Rohfaserbestimmung. Zu diesem Zwecke wurden Extractionsrückstände nach Henneberg's »Weender Rohfaser-Bestimmungsmethode« successive mit Schwefelsäure und Natronlauge bestimmter Concentration, dann mit Wasser, Alkohol und Äther behandelt.

2·9865 *g* Substanz gaben 0·3748 *g* Rückstand, der bei der Veraschung 0·007 *g* Asche hinterliess.

In 100 Theilen:

	Gefunden
Rohfaser.....	6·90

Bestimmung der Stärke. Dieselbe wurde in den getrockneten Extractionsrückständen nach zwei verschiedenen Methoden vorgenommen und dann auf den nicht getrockneten Samen bezogen.

Das einemal[1] wurde mit Wasser im Lintner'schen Druckfläschchen 6 Stunden auf 130° erhitzt, vom Ungelösten abfiltrirt und, da der Rückstand noch die Jodreaction zeigte, der ganze Vorgang noch zweimal wiederholt. Die einzelnen Lösungen wurden gleich nach dem Abfiltriren aufgekocht und steril aufbewahrt; schliesslich wurden sie vereinigt, mit concentrirter Salzsäure gekocht und der gebildete Zucker nach Allihn gewichtsanalytisch bestimmt.

[1] Tollens, Kohlenhydrate, S. 184.

1. 2·1435 *g* Substanz wurden nach obiger Behandlung auf 150 *cm*³ verdünnt; hievon gaben 25 *cm*³, 0·3686 *g* Kupfer.

2. Eine zweite Bestimmung wurde nach der Methode von Krieger[1] ausgeführt. Eine gewogene Probe der Rückstände wurde auf dem Filter mit sehr verdünnter schwefliger Säure bei gelinder Wärme solange gewaschen, als noch etwas in Lösung ging; das ungelöst Gebliebene wurde gewogen. In einer anderen gewogenen Probe wurde die Stärke mittelst Malzextractes in Lösung gebracht und wieder das auf dem Filter Gebliebene gewogen. Der Gewichtsunterschied der beiden Rückstände gab dann den Stärkegehalt.

1·502 *g* Substanz gaben, mit schwefliger Säure behandelt, 1·351 *g* Ungelöstes.

1·502 *g* Substanz gaben, mit Malzextract behandelt, 0·685 *g* Ungelöstes.

Differenz: Stärke = 0·666.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
Stärke.....	26·40	24·85

Bestimmung des Zuckers. Ein bei gewöhnlicher Temperatur hergestellter wässeriger Extract hatte nach dem Kochen und Abfiltriren der hiebei ausgefallenen Eiweisskörper in der Kälte Fehling'sche Lösung grün gefärbt und beim Kochen daraus Kupferoxydul ausgeschieden, was auf die Gegenwart von Zucker schliessen liess. Zur quantitativen Bestimmung desselben wurden Extractionsrückstände mit kaltem Wasser erschöpft und die so erhaltene Lösung eingedampft; hiebei erfuhr man nebenher die Menge der in kaltem Wasser löslichen Stoffe. Es wurde dann mit Wasser aufgenommen, von den coagulirten Proteïnsubstanzen abfiltrirt und in der Lösung der Zucker gewichtsanalytisch bestimmt.

[1] Chemisches Centralblatt, 1895, Band I, Nr. 23, S. 1085

5·718 *g* Substanz gaben 0·9245 *g* trockenen Extracts.

In 100 Theilen des Samens:

	Gefunden
In Wasser lösliche Bestandtheile	9·06

25 cm^3 der auf 50 cm^3 gebrachten Lösung lieferten 0·1225 *g* Kupfer.

In 100 Theilen des Samens:

	Gefunden
Zucker	1·25

Nach dem Vorstehenden kommt dem Samen folgende durchschnittliche Zusammensetzung zu.

In 100 Theilen:

Wasser	5·87
Fett	35·07[1]
In Äther lösliches Nichtfett	3·00[2]
Asche	1·95
Eiweiss	8·89
Rohfaser	6·90
Stärke	25·63
Zucker	1·25

Dass in dem Samen kein Alkaloid oder sonstiger physiologisch wirksamer Körper enthalten ist, geht aus Versuchen hervor, welche Herr Prof. J. Pohl an Kaninchen angestellt hat. Hiernach ist weder das alkoholische, noch das wässerige Extract der *Nephelium*-Samen, subcutan verabfolgt, wirksam.

Untersuchung des Fettes.

Über das Fett der *Nephelium*-Samen liegt eine kleine Arbeit von Oudemans[3] vor, der sich aber wegen Mangel an

[1] Petroleumätherextract.

[2] Differenz von Petroleumäther- und Ätherextract.

[3] Journ. f. prakt. Chemie, 99, 418.

Untersuchungsmateriale damit begnügte, einige physikalische Constanten und die Anwesenheit von Arachinsäure festzustellen; bezüglich des Vorkommens anderer Säuren und deren Menge stellte er blosse Vermuthungen auf, welche aber die nachstehende eingehendere Untersuchung theilweise nicht bestätigt fand. Zu allen analytischen Bestimmungen wurde filtrirter ätherischer, im Wasserstoffstrome getrockneter Extract benützt und die Bestimmungen nach in Benedikt's »Analyse der Fette und Wachsarten«, 2. Auflage, empfohlenen Methoden ausgeführt.

Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt. Eine Reihe von Bestimmungen des ersteren, welche nach verschiedenen Methoden vorgenommen wurden — in der Capillare, nach Pohl, sowie derart, dass die mit Fett überzogene Thermometerkugel in einem Becherglase mit Wasser erwärmt und beobachtet wurde, bei welcher Temperatur Fetttropfen an die Oberfläche stiegen — ergaben als Beginn des Schmelzens 42°, als dessen Endpunkt 46°; dies widerspricht den Angaben Oudemans', welcher 65° angibt. Der Erstarrungspunkt wurde nach der von Dalican für die Fettsäuren empfohlenen Methode bei 38—39° gefunden.

Specifisches Gewicht. Es wurde nach der Methode von Gintl in einem von dem Herrn Autor freundlichst zur Verfügung gestellten Apparate bestimmt. Temperatur 18° C.

I. Gewicht des Wassers = 10·3536 *g*, des Fettes 9·5658 *g*.

II. Gewicht des Wassers = 10·3536 *g*, des Fettes 9·5598 *g*.

	I	II
s	0·9239	0·9233

Säurezahl. (Milligramme Kalihydrat, welche die in 1 *g* Fett enthaltenen freien Säuren zur Neutralisation brauchen.) Um beurtheilen zu können, ob das in Rede stehende Fett dem Ranzigwerden unterliegt, wurden in längeren Zeitintervallen mehrere derartige Bestimmungen ausgeführt, aus denen zu entnehmen ist, dass das Fett ziemlich unverändert blieb.

I. 11./II. 1895. 1·3925 *g* Substanz brauchten zur Neutralisation 0·05918 *g* KOH.
II. 12./III. 1895. 1·3532 *g* Substanz brauchten zur Neutralisation 0·05818 *g* KOH.
III. 8./V. 1895. 1·6685 *g* Substanz brauchten zur Neutralisation 0·07207 *g* KOH.

	I	II	III
Säurezahl	42·5	43·0	43·2

Verseifungszahl. (Milligramme KOH, welche 1 *g* Fett zur Verseifung braucht.)

I. 2·330 *g* Fett brauchen zur Verseifung 0·44689 *g* KOH.
II. 2·265 » » » » 0·43915 »
III. 2·588 » » » » 0·50673 »

	I	II	III
Verseifungszahl	191·8	193·9	195·8

Reichert-Meissl'sche Zahl. (Kubikcentimeter Zehntelnormallauge, welche die aus 5 *g* Fett abdestillirten flüchtigen Säuren zur Neutralisation brauchen.)

5·0595 *g* Fett entsprechen 2·06 cm^3 Zehntelnormallauge.

Reichert-Meissl'sche Zahl..... 2·2

Jodzahl (gibt an, wieviel Gramme Jod von 100 *g* Fett aufgenommen werden).

I. 0·68 *g* Fett addiren 0·27036 *g* J.
II. 0·7725 *g* Fett addiren 0·30289 *g* J.

100 Theile Fett nehmen auf:

	I	II
Theile Jod	39·76	39·21.

Daraus würde sich der Gehalt an ungesättigten Säuren, als Ölsäure berechnet, ergeben:

I	II
44·1	43·5

Dieser Befund widerspricht der Angabe von Oudemans, welcher sagt: »Eine sehr geringe Menge Ölsäure scheint auch in dem Fette enthalten zu sein«.

Hehner'sche Zahl. (In Wasser unlösliche Säuren in 100 Theilen Fett.)

I. 2·8955 *g* Fett lieferten 2·6719 *g* unlöslicher Säuren.
II. 3·2583 *g* Fett lieferten 2·9889 *g* unlöslicher Säuren.

In 100 Theilen Fett:

	Gefunden	
	I	II
Unlösliche Säuren	92·28	91·73

Acetylzahl des Fettes[1] (Differenz zwischen Verseifungszahl des acetylirten und des unveränderten Fettes, ausgedrückt in Milligrammen Kalihydrat).

I. 1·9711 *g* acetylirten Fettes erforderten zur Verseifung 0·40308 *g* KOH.
II. 1·8902 *g* acetylirten Fettes erforderten zur Verseifung 0·38503 *g* KOH.

	I	II
Acetylverseifungszahl	204·5	203·7

Subtrahirt man hievon die im Mittel zu 193·8 gefundene Verseifungszahl des Fettes, so ergibt sich:

	I	II
Acetylzahl des Fettes.....	10·7	9·9

Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt der Fettsäuren. Der erstere wurde zu 58—61° gefunden; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Äther stieg er auf 62°. Oudemans fand 71°. Der Erstarrungspunkt der Säuren, nach Dalicans Methode bestimmt, lag bei 57°.

Verseifungszahl und mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren (erstere Zahl gibt die Anzahl der Milligramme Kalihydrat, die 1 *g* der Fettsäuren neutralisiren).

---

[1] Benedikt, Monatshefte für Chemie 9, 524.

I. 0·3438 *g* Substanz brauchten zur Neutralisation 0·06415 *g* KOH.

II. 0·8161 *g* Substanz brauchten zur Neutralisation 0·15195 *g* KOH.

	I	II
Verseifungszahl der Fettsäuren	186·6	186·2

Hieraus rechnet sich das

	I	II
Mittlere Moleculargewicht....	300·7	301·2

Jodzahl der Fettsäuren (gibt an, wieviel Theile Jod 100 Theile der Säuren zu binden vermögen).

0·73 *g* Substanz nehmen 0·2993 *g* Jod auf.

Jodzahl..... 41·00

Dies entspricht einem Gehalte an Ölsäure von:

In 100 Theilen der Säuren

Theile Ölsäure ..... 45·52

Rechnet man unter Zugrundelegung der Hehner'schen Zahl 92 auf Fett um, so ergibt sich dessen Ölsäuregehalt zu 42%, was ziemlich gut mit der Zahl 43·8% übereinstimmt, welche im Fette selbst direct sich ergab.

Acetylzahl der Säuren. (Differenz zwischen dem Verbrauche an Kalihydrat, wenn die acetylirten Säuren erst kalt, dann heiss titrirt werden.)

I. 2·792 *g* acetylirter Säuren brauchten zur Neutralisation 0·51956 *g* KOH.

II. 3·037 *g* acetylirter Säuren brauchten zur Neutralisation 0·56700 *g* KOH.

	I	II
Acetylsäurezahl	186·09	186·76

I. bedurfte zur Verseifung 0·55508 *g* KOH.

II. bedurfte zur Verseifung 0·60533 *g* KOH.

	I	II
Acetylverseifungszahl	198·8	199·3
Acetylzahl der Säuren	12·7	12·5

Rechnet man die für das Fett gefundene Acetylzahl auf die Fettsäuren um, so ergibt sich die Acetylzahl derselben zu 11·1, eine Zahl, welche mit der direct ermittelten in genügender Übereinstimmung steht. Es würde daraus der Schluss zu ziehen sein, dass die Acetylzahl des Fettes von der Gegenwart von Oxysäuren, nicht aber von Diglyceriden herrührt. Im Widerspruche hiemit steht aber die Thatsache, dass Acetylverseifungszahl und Verseifungszahl der freien Säuren sehr naheliegen und dass bei der später mitzutheilenden Trennung der Säuren Oxyfettsäuren nicht aufgefunden wurden.

Zusammenstellung der Ergebnisse der Untersuchung des Fettes.

Schmelzpunkt	42—46° C.
Erstarrungspunkt	38—39° C.
Specifisches Gewicht	0·9236
Säurezahl	42·9
Verseifungszahl	193·8
Reichert-Meissl'sche Zahl	2·2
Jodzahl	39·4
In 100 Theilen Fett sind Theile Ölsäure ..	43·8
Hehner'sche Zahl	92·00
Acetylverseifungszahl des Fettes	204·6
Acetylzahl	10·3
Schmelzpunkt der Fettsäuren	58—61°
Erstarrungspunkt der Fettsäuren	57°
Verseifungszahl der Fettsäuren.....	186·4
Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren.	300·9
Jodzahl der Fettsäuren.....	41·00
Theile Ölsäure in 100 Theilen der Fettsäuren	45·52
Acetylsäurezahl der Fettsäuren.....	186·4
Acetylverseifungszahl der Fettsäuren.....	199·0
Acetylzahl der Fettsäuren	12·6

Das hohe mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren hatte die Anwesenheit von Arachinsäure, auf welche bereits Oudemans aufmerksam gemacht, schon wahrscheinlich gemacht und wurde zu deren Isolirung nach einer Modification des Rénard'schen Verfahrens vorgegangen.[1] 24 *g* Fett wurden verseift, die Säuren abgeschieden, in Äther gelöst und — hierin besteht der Hauptunterschied des oben citirten Verfahrens und des früher üblichen — statt mit wässriger mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt. Die fettsauren Bleisalze wurden so in gut filtrirbarer Form erhalten. Aus dem in Äther unlöslichen Theil derselben wurden die Säuren ausgeschieden und in 90%igem Alkohol in der Wärme gelöst. Das bei Zimmertemperatur Ausgefallene erreichte nach dreimaligem Umkrystallisiren aus 70% igem Alkohol den Schmelzpunkt 75° und erwies sich sowohl bei der Bestimmung der Verseifungszahl als auch bei der Elementaranalyse als Arachinsäure.

0·2935 *g* Substanz brauchten zur Neutralisation 0·05274 *g* Kalihydrat.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$
Verseifungszahl	179·7	179·8

0·1965 *g* Substanz gaben 0·2281 *g* Wasser und 0·5536 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$
C.....	76·83	76·92
H.....	12·90	12·82

Die ätherische Lösung der Bleisalze wurde mit Schwefelsäure zerlegt; die so erhaltene Säure zeigte die Elaïdinreaction.

---

[1] Über eine Modification des Renard'schen Verfahrens zum Nachweis von Arachisöl. Dr. H. Kreis-Basel, Chemiker-Zeitg. 13, III. 1895.

Unter der Annahme, dass die flüssigen Säuren nur aus Ölsäure, die festen nur aus Arachinsäure bestünden, müsste mit Zugrundelegung des aus der Jodzahl der Fettsäuren berechneten Procentgehaltes an Ölsäure = 45·5, folgende Beziehung bestehen.

$$\text{Verseifungszahl der Säuren} = \frac{56 \cdot 1 \times 45 \cdot 5}{282} + \frac{56 \cdot 1 \times 54 \cdot 5}{312}.$$

Diese Rechnung ergibt die Zahl 187·9, durch den Versuch war im Mittel 186·4 gefunden worden. Es ist daher zu vermuthen, dass die Hauptbestandtheile der Säuren Ölsäure und Arachinsäure sind, umsomehr, weil der hohe Schmelzpunkt der freien Säuren (58—60°) bei Gegenwart so grosser Mengen Ölsäure es unwahrscheinlich macht, dass neben Arachinsäure eine tiefer schmelzende Fettsäure in dem Säuregemenge in grösserer Menge enthalten ist.

Um auch andere Säuren, die etwa doch in untergeordneter Menge in dem Fette enthalten sein könnten aufzufinden, wurden 658 *g* Fett mit Natronlauge verseift, die Säuren mittelst Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, zweimal mit Wasser umgeschmolzen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist die Ölsäure entfernt. Aus den Mutterlaugen wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols die Ölsäure erhalten; um die in ihr gelösten festen Säuren zu entfernen, wurde sie in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, nach theilweisem Aufthauen durch ein Filter gesaugt. Hiebei blieb auf demselben eine nicht unbeträchtliche Menge fester Säuren, welche mit den zuerst erhaltenen in 90%igem Alkohol gelöst wurden. Das Ausgeschiedene wurde dreimal aus 70%igem Alkohol umkrystallisirt und so 140 *g* reiner Arachinsäure vom Schmelzpunkte 75° erhalten. Mit den vereinigten Mutterlaugen wurde eine fractionirte Fällung mit Magnesiumacetat[1] vorgenommen. Die Schmelzpunkte der aus den Magnesiumsalzen wiedergewonnenen Säurefractionen lagen zwischen 60 und 69°. Aus dem höherschmelzenden Antheile derselben konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren neuerdings Arachinsäure isolirt

[1] Heintz, Journal für praktische Chemie, 66, 1.

werden. Eine Fraction behielt nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 63°, und es lag daher die Vermuthung nahe, dass sie mit Palmitinsäure identisch sei. Diese Vermuthung wurde jedoch von der Analyse nicht bestätigt, da sie die Zusammensetzung der Arachinsäure ergab, deren Schmelzpunkt also offenbar durch eine kleine Verunreinigung herabgesetzt war.

0·2247 *g* Substanz lieferten 0·6273 *g* Kohlensäure und 0·2565 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$
C	76·76	76·92	75·00
H	12·69	12·82	12·50

Sodann wurde versucht, durch Destillation im Vacuum eine Trennung der noch vorhandenen Säurefractionen zu bewirken. Mehrere Fractionen, deren Schmelzpunkt zwischen 60° und 66° lag, wurden vereinigt und bei 100 *mm* Druck destillirt. Die ersten Antheile gingen bei 181° über, eine Thatsache, durch welche die Gegenwart von Palmitinsäure ausgeschlossen erscheint, da diese unter dem obigen Drucke nach Krafft[1] bei 268·5° siedet. Weitaus der grösste Theil der Substanz destillirte unter continuirlichem Steigen der Temperatur im Intervalle 181—191°. Das Destillat zeigte den Schmelzpunkt 60—61·5°, der sich nach viermaligem Umkrystallisiren auf 75° erhöhte.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchung wurde eine bei 67—68° schmelzende, kleine Fraction analysirt und eine solche vom Schmelzpunkte 68—69°. Beide erwiesen sich als Stearinsäure.

I. 0·2143 *g* Substanz gaben 0·5969 *g* Kohlensäure und 0·2445 *g* Wasser.

II. 0·2056 *g* Substanz gaben 0·5730 *g* Kohlensäure und 0·2351 *g* Wasser.

---

[1] Berl. Ber, XV. 1706.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
	I	II	
C.....	75·96	76·00	76·05
H.....	12·67	12·70	12·67

Die Menge der vorhandenen Stearinsäure ist unter allen Umständen relativ eine ausserordentlich geringe.

Über eine neue aus dem Isobutylidenphenylhydrazin gewonnene Base

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Bildung von *Pr* 2, 3-Dimethylindol aus dem Phenylhydrazon des Isobutyraldehydes, über welche ich vor einigen Monaten Mittheilung machte,[1] liesse sich nach der dort gegebenen Auseinandersetzung durch die vorausgegangene Bildung eines Dihydrochinolinderivates erklären. Um eine Stütze für diese und bei mehreren anderen ähnlichen Processen[2] supponirte Hydrochinolinbildung zu gewinnen, suchte ich die Abspaltung von Ammoniak, welche in der Chlorzinkschmelze sofort zu dem Indolderivate führte, mit weniger energischen Mitteln zu erzielen.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, bei denen ich das Hydrazon, mit alkoholischen Säuren oder Lösungen desselben in Äther oder Benzol mit Chlorzink behandelte, lieferte ein Versuch mit Chlorzink in alkoholischer Lösung eine vom Dimethylindol verschiedene krystallisirte Base. Diese konnte nach den zahlreichen übereinstimmenden Analysen derselben und ihrer Derivate, nicht durch Condensation mit den Elementen des Alkohols, welche z. B. bei der Einwirkung von Chlorzink auf Alkohole und Anilin nach V. Merz und W. Weith[3] bei

---

[1] Monatshefte für Chemie, S. 183.

[2] Ibidem, S. 188.

[3] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., Bd. 14, 2347; Bd. 15, 1642 und 1647.

Temperaturen oberhalb 200° im geschlossenen Rohre gebunden werden, entstanden sein.

Da diese Base eine dem Dimethylindol gleiche procentische Zusammensetzung erkennen liess, so vermuthete ich, dass thatsächlich ein polymeres Methyldihydrochinolin vorliege.

Vorläufig lieferten jedoch die Versuche, um dieses Product in ein Chinolin- oder Tetrahydrochinolinderivat überzuführen, ein negatives Resultat. So gibt z. B. die Base weder unmittelbar, noch nach der Hydrirung mit Natrium in alkoholischer Lösung, durch Erhitzen mit Quecksilberacetat, wodurch nach J. Tafel[1] Tetrahydrochinolin mit gutem Erfolge in Chinolin übergeführt werden kann, ein Methylchinolin.

Wiewohl ich diesbezüglich die Untersuchung noch nicht abgeschlossen habe, so gebe ich dennoch, um nicht Anlass zur Vermuthung zu geben, dass ich die seinerzeit in Aussicht gestellte Untersuchung fallen liess, die Darstellung und die Eigenschaften dieser Base an und erwähne, dass sich ein ähnliches Product auch bei der Einwirkung einer alkoholischen Chlorzinklösung auf Isobutylidenmethylphenylhydrazin bildet.

Die Isolirung der Base, welche bei dieser Reaction unter Ammoniakabspaltung aus dem Isobutylidenphenylhydrazin entsteht, verursachte mir anfänglich grosse Schwierigkeiten, da sich einerseits trotz der Verdünnung mit Alkohol immer etwas Dimethylindol bildet, wie der fäcalartige Geruch beim Verdünnen mit Wasser verrieth, und anderseits ein nicht unerheblicher Theil des Hydrazons unverändert blieb.

Die vollständige Beseitigung dieser Verbindungen war erst möglich, als ich erkannte, dass das Reactionsgemisch beim Eintragen in verdünnte Salzsäure ein krystallinisches Zinkdoppelsalz der neuen Base abscheidet.

Weitere Versuche lehrten mich, dass sich dieses Doppelsalz auf folgende Weise mit bester Ausbeute gewinnen lässt.

Zinkdoppelsalz.

Zu einer durch Erwärmen am Rückflusskühler gewonnenen Lösung von 75 *g* grob gepulverten Chlorzink in 50 *g* absoluten

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., Bd. 25, 1622.

Alkohol wird nach dem Erkalten Isobutylidenphenylhydrazin[1] 25 *g* zugefügt. Obwohl schon beim Vermischen die eben fühlbare Temperatursteigerung den Eintritt der Reaction verräth, so ist es doch zur Vervollständigung der Einwirkung erforderlich, mehrere Stunden unter Durchleiten von getrocknetem Wasserstoff auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu erwärmen. Nach dem vollständigen Erkalten wird die zähflüssige, gelbroth gefärbte Masse mit kalter verdünnter Salzsäure geschüttelt. Die Menge und die Temperatur der verdünnten Salzsäure beeinflusst sehr die Ausbeute, da ein Überschuss an Salzsäure das Zinksalz an der Ausscheidung hindert und eine Temperatursteigerung zur Bildung von Dimethylindol Veranlassung gibt. Es ist desshalb vortheilhaft, vor Zugabe der verdünnten Säure einige Eisstückchen einzutragen und nur so viel Säure zu verwenden, dass die gut durchgeschüttelte Mischung eine eben saure Reaction zeigt. Für obige Mengen reichen 30 cm^3 Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·10, die jedoch mit der vierfachen Wassermenge zu verdünnen sind, vollkommen aus. Geschieht die Mischung ohne fühlbare Temperatursteigerung, so scheidet sich das Zinkdoppelsalz als krystallinisches Pulver aus. Im anderen Falle bilden sich klebrige Flocken, die reichliche Menge der alkoholischen Lösung einschliessen. Nach einstündigem Stehenlassen der Mischung wird das ausgeschiedene gelb gefärbte Zinksalz durch Absaugen mit der Pumpe von der Lösung möglichst vollständig getrennt und im

---

[1] Das hiebei verwendete Isobutylidenphenylhydrazin wurde meist unmittelbar vorher durch Destillation im Vacuum gereinigt. Für die Gewinnung desselben ist der käufliche Isobutyraldehyd frisch zu fractioniren, da derselbe neben etwas Isobuttersäure stets Triisobutyraldehyd enthält, der sich wenigstens bei Zimmertemperatur mit Phenylhydrazin nicht verbindet, bei der Vacuumdestillation nur wenige Grade vor dem Isobutylidenphenylhydrazin übergeht und sich in Form von langen Nadeln ausscheidet. Das aus reinen Materialien gewonnene und im Vacuum unter Durchsaugen von Wasserstoff überdestillirende Hydrazon siedet unter 60 *mm* Druck bei 172° C. und bildet ein dickflüssiges gelbes Öl, das sich an der Luft bald röthlich färbt.

0·3613 *g* des unmittelbar nach der Destillation eingewogenen Öles gaben bei der Verbrennung 0·9750 *g* Kohlendioxyd und 0·2787 *g* Wasser. Das Product enthält demnach 73·6% Kohlenstoff und 8·6% Wasserstoff, während die Formel des Hydrazons $C_{10}H_{14}N_2$ 74·0%, beziehungsweise 8·6% erfordert.

Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet. Die abgeflossene Lösung lässt kein reines Product mehr gewinnen.

Die Menge des aus obigen Quantitäten gewonnenen, allerdings noch unreinen Zinkdoppelsalzes betrug nach dem Trocknen im Vacuum durchschnittlich 30 *g*. Das Salz wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol rein erhalten; dabei erleidet man allerdings einen erheblichen Verlust, da die Menge des reinen Salzes in der Regel nur 15 *g* betrug. Die reichhaltigen alkoholischen Mutterlaugen liefern nach dem Concentriren durch Destillation beim Erkalten noch geringe Mengen desselben Salzes. Mit Vortheil können sie nach der Vertreibung des Alkohols durch Kochen mit Salzsäure zur Gewinnung von Dimethylindol verwendet werden.

Das auf obige Weise gewonnene Zinkdoppelsalz bildet blassgelbe, sechsseitige Blättchen, die bei 170—172° schmelzen. Es löst sich leicht in heissem Alkohol und ist selbst in Benzol und Äther löslich. Durch Petroleumäther wird es aus diesen Lösungen abgeschieden. Durch Wasser wird es zerlegt. Es ist fast geruchlos, reizt aber heftig zum Niesen. Beim Erwärmen spaltet es, wie schon der fäcalartige Geruch erkennen lässt, Dimethylindol ab.

Das Salz erleidet im Vacuum über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust; dennoch enthält es auch nach mehrtägigem Stehen im Vacuum noch geringe Mengen von Alkohol, die vermuthlich als Krystallalkohol gebunden sind, da sie auch beim Erwärmen des Salzes im Alkoholdampf nicht entweichen. Versucht man das Salz bei 100° davon zu befreien, so tritt unter Auftreten eines fäcalartigen Geruches eine stetige Gewichtsabnahme ein.

Zu den Analysen wurde das Salz, nach mehrstündigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure, eingewogen.

1. 0·2923 *g* Doppelsalz, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, gaben 0·5978 *g* Kohlendioxyd und 0·1481 *g* Wasser.
2. 0·2519 *g* des dreimal aus Weingeist umkrystallisirten Salzes gaben 0·5148 *g* Kohlendioxyd und 0·1265 *g* Wasser.
3. 0·2717 *g* derselben Substanz gaben beim Glühen des mit Sodalösung gefällten und schliesslich mit säurefreiem Alkohol gewaschenen Zinkcarbonats 0·0503 *g* Zinkoxyd.

4. 0·2551 *g* des zweimal aus Alkohol krystallisirten Salzes gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1635 *g* Chlorsilber.
5. 0·2638 *g* derselben Substanz gaben, mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und mit Silbernitrat gefällt, 0·1667 *g* Chlorsilber.
6. 0·2329 *g* derselben Substanz gaben bei 18·5° C. und 744 *mm* Barometerstand 13·1 cm^3 feuchten Stickstoff.
7. 0·2255 *g* der bei 110° im Vacuum getrockneten, jedoch dabei stets leichter gewordenen Substanz gaben 0·4595 *g* Kohlendioxyd und 0·1004 *g* Wasser.
8. 0·2445 *g* des aus einer Mischung von Äther und absolutem Alkohol auskrystallisirten Salzes gaben 0·5023 *g* Kohlendioxyd und 0·1214 *g* Wasser.
9. 0·2312 *g* Doppelsalz, durch Vermischen einer ätherischen Lösung der Base (vide S. 738) mit einer alkoholischen Zinkchloridlösung gewonnen und mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, gaben 0·4730 *g* Kohlendioxyd und 0·1140 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden								
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	55·77	55·73	—	—	—	—	(55·57)	56·03	55·80
H	5·63	5·58	—	—	—	—	(4·95)	5·52	5·48
N	—	—	—	—	—	6·36	—	—	—
Zn	—	—	14·86	—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—	15·85	15·63	—	—	—	—

	Berechnet für		Gefunden im Mittel
	$(C_{10}H_{11}N)_2ZnCl_2$	$(C_{10}H_{11}N)_2ZnCl_2 + {}^1/_2$ Mol. C_2H_6O	
C	56·28	56·09	55·84
H	5·16	5·56	5·55
N	6·57	6·23	6·36
Zn	15·33	14·55	14·86
Cl	16·65	15·80	15·74

Die Analysen weisen demnach darauf hin, dass dieses Doppelsalz nach dem Trocknen im Vacuum noch $^1/_2$ Mol. Krystallalkohol enthalten. Thatsächlich konnte, als ich 10 *g* Zinkdoppelsalz, welches durch mehrere Tage im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt wurde und dem Gewichte nach gleich geblieben war, mit Kalilauge einige Stunden am Rückflusskühler kochte, beim darauffolgenden Destilliren in den zuerst übergegangenen Antheilen Alkohol sowohl mit Benzoyl-

chlorid und Kalilauge durch den Geruch nach Äthylbenzoat, als auch mit Kalilauge und Jod durch den Geruch und die Krystallform des dabei gebildeten Jodoforms unzweifelhaft nachgewiesen werden.

Das Doppelsalz löst sich in verdünnten Mineralsäuren allmälig auf. Die Lösung färbt sich an der Luft bald röthlich, beim Kochen entwickelt sie in Folge der Bildung von *Pr* 2-3-Dimethylindol fäcalartig riechende Dämpfe. Setzt man vor dem Kochen Kalilauge zu, so bildet sich eine milchig trübe Mischung, die besonders beim Erwärmen einen charakteristischen thymolähnlichen, jedoch gleichzeitig scharfen stechenden Geruch verbreitet. Betrachtet man einen Tropfen dieser Flüssigkeit unter dem Mikroskop, so erblickt man neben wenigen Flocken von Zinkoxydhydrat ölige Tropfen. Kocht man die alkalische Flüssigkeit am Rückflusskühler, so verflüchtigen sich anfänglich diese öligen Tropfen mit den Wasserdämpfen, und die im Kühler verdichtete Flüssigkeit rinnt milchig trüb zurück. Nach längerem Kochen jedoch erscheinen im Kühler und Kolbenhals weisse Krystalle und lässt endlich die im Kühler zurücklaufende Flüssigkeit keine öligen Tropfen mehr erkennen. Die Base scheidet sich also in der Kälte zunächst als leicht flüchtiges Öl ab, das aber bei längerem Kochen mit Wasser sich in Krystalle verwandelt, welche endlich mit Wasserdämpfen sich nicht mehr verflüchtigen und denselben einen nur mehr schwachen, aber dem vorher erwähnten ähnlichen Geruch verleihen.

Eine damit übereinstimmende Beobachtung macht man bei dem Versuche, die zuerst mit Kalilauge in der Kälte abgeschiedene Base mit Wasserdämpfen zu destilliren. Anfänglich gehen mit den Wasserdämpfen reichlich ölige, heftig riechende Tropfen über, bald aber erscheinen dieselben nicht mehr; hingegen kann man im Destillationsgefässe eine krystallisirte Substanz erkennen.

Auch das in der Vorlage gesammelte Öl erstarrt nach einigen Tagen krystallinisch.

Da nun beim Erwärmen mit Wasser die Base nur kurze Zeit im öligen Zustande verbleibt, so suchte ich dieselbe unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung zu gewinnen.

Ich gab desshalb sogleich zu der mit Kalilauge übersättigten Lösung des Zinksalzes Äther hinzu, trocknete die abgeschiedene ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat und liess den Äther im Vacuum verdunsten. Der Rückstand war dann allerdings anfänglich ölig, roch intensiv und färbte sich an der Luft bald gelb. Nach kurzer Zeit jedoch waren neben den öligen Tröpfchen Krystalle erschienen, welche mit denen durch Kochen des Zinksalzes mit Lauge gewonnenen identisch, jedoch in Folge des offenbar an der Luft leichter sich verändernden Öles gelbbraun gefärbt waren. Wurde der Äther statt durch Verdunsten im Vacuum durch Destillation vertrieben, so erschienen schon in dem Masse, als die Lösung concentrirter wurde, weisse Krystalle; die davon abgegossene ätherische Mutterlauge gab beim Verdunsten einen gummiartigen Rückstand, der nach langem Stehen krystallinisch wurde. Es war mir also auch auf diese Weise nicht möglich, die Base im öligen Zustande zu erhalten; stets blieb ein gefärbter halbflüssiger Rückstand, der von Krystallen durchsetzt war.

Auch ein Versuch, die flüssige von der festen Base durch Destillation im Vacuum zu trennen, war erfolglos. Es ging anfänglich ohne bestimmten Siedepunkt ein Öl über, das aber später plötzlich erstarrte.

Um nun doch wenigstens die feste Base im homogenen Zustande zu erhalten, habe ich das Zinkdoppelsalz mit einem Überschuss von verdünnter Kalilauge (1 : 10) übergossen und die Mischung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die vorher noch verdünnte Mischung filtrirt, der Filterrückstand mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Er enthielt neben Zinkoxydhydrat die krystallisirte Base. Das Filtrat wurde nochmals am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, um den letzten Rest der darin gelösten flüchtigen Modification der Base in den krystallinischen Zustand überzuführen.

Zur Trennung der krystallinischen Base vom Zinkoxyd wurde der Rückstand mit Äther gekocht. Die filtrirte ätherische Lösung liess nach dem Abdestilliren des Äthers die gesammte aus dem verwendeten Zinksalz berechnete Menge in Form von gelbbraun gefärbten Krusten zurück.

Base. Durch Lösen des Rückstandes in kochendem Benzol und Einstellen der Lösung in Eiswasser krystallisirt der grösste Theil der Base in Form von weissen Blättchen aus, die abgesaugt, mit kaltem Benzol nachgewaschen und im Vacuum getrocknet wurden.

Die Krystalle lösen sich schwer in kaltem Weingeist und Äther, schwer auch in kochendem Ligroin, mässig in kaltem Benzol. Von kochendem Äther und Weingeist werden sie anfänglich in nur geringer Menge gelöst, beim längeren Digeriren damit gehen aber endlich reichliche Mengen in Lösung. In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Base in der Kälte langsam, in concentrirten Säuren rasch auf. Letztere Lösungen entwickeln nach dem Kochen beim Verdünnen mit Wasser den fäcalartigen Geruch des Dimethylindols. Die durch Säuren in der Kälte bewirkten Lösungen färben sich an der Luft bald rothbraun; selbst beim vorsichtigen Verdunsten derselben bleibt kein krystallinisches Salz, sondern eine zähflüssige braun gefärbte Masse zurück. Auch auf andere Weise ist es mir nicht gelungen, krystallisirte Salze dieser Base zu erhalten. Dennoch bildet sie mit den genannten Säuren Salze, die in wässerigen Lösungen, wenn die Verdünnung nicht zu weit geht, unzerlegt bleiben; wenigstens lässt sich den sauren Lösungen die Base durch Schütteln mit Äther nicht entziehen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base farblos, die Lösung wird beim Verreiben mit einem Körnchen Kaliumbichromat intensiv braun. Bisweilen, so besonders mit Rückständen der ätherischen Lösungen, die längere Zeit an der Luft gestanden waren, zeigt sich dabei eine schön violette Färbung, die aber vermuthlich einem Oxydationsproducte zukommt.

Ebenso wird die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure durch wässerige Kaliumbichromatlösung intensiv braun gefärbt.

Eine mit concentrirter Salzsäure hergestellte Lösung gibt mit concentrirter Eisenchloridlösung eine gelbe Fällung, die sich in Wasser leicht löst.

Die Constatirung des Schmelzpunktes dieser krystallisirten Base erforderte ein zeitraubendes Studium.

Die wie oben angegeben, aus Benzollösungen durch Einstellen in Eiswasser erhaltenen Krystalle schmelzen nach einstündigem Stehen im Vacuum zwischen 205—215°, indem schon bei 205° Partikelchen der in der Capillare enthaltenen Substanz sich verflüssigen; dennoch tritt aber erst nach der Steigerung der Temperatur bis auf 215° eine vollständige Verflüssigung ein. Lässt man die Probe erstarren, so beginnt das abermalige Schmelzen schon unter 200°.

Drückt man aber obige Krystalle kräftig mit dem Pistille in einer Reibschale und lässt sie einen Tag im Vacuum stehen, so schmilzt dann eine Probe dieser Substanz scharf bei 215° bis 216°.

Erwärmt man die bei 215—216° schmelzende Substanz 6 Stunden hindurch in offener Schale im Wassertrockenschranke, so zeigt eine Probe der nun schwach gelb gefärbten Substanz den Schmelzpunkt von 140—141°. Als ich die bei 215—216° schmelzende Substanz nochmals aus möglichst wenig kochendem Benzol umkrystallisirte, so war auch hiedurch der Schmelzpunkt der Substanz gesunken, und zwar erfolgte das Schmelzen einer Probe im Intervalle von 170° bis 200°.

Bei 215—216° schmelzende Krystalle erhielt ich auch nach kurzem Digeriren der ungereinigten Base mit Äther, als ich die ätherische Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten liess.

Die Versuche liessen mich erkennen, dass längeres Digeriren mit den Lösungsmitteln die Ausscheidung einer Base von niedrigem und unregelmässigem Schmelzpunkte zur Folge hat.

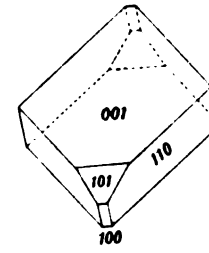
Längeres Erwärmen der Substanz verwandelt somit die hoch schmelzende Base in die von niedrigerem Schmelzpunkte, während die durch Abkühlung erfolgte Verdichtung der Dämpfe dieser Base, wie dies bei der Digestion des Zinksalzes mit Kalilauge am Rückflusskühler geschah, die Bildung der schwerer schmelzbaren Base zur Folge zu haben scheint. Wenn es mir auch nicht gelungen ist, die vielleicht bei 140° schmelzende oder eine etwa gar bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Base zu isoliren, so berechtigt doch einerseits das Ergebniss der Analysen, welche mit Proben von verschiedenem

Schmelzpunkte übereinstimmende Resultate lieferten, wie anderseits der Umstand, dass die durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene, also wenigstens anfänglich flüssige Base nach dem weiter unten angegebenen Verfahren ein Pikrat von gleichem Schmelzpunkte liefert, wie die oberhalb 200° schmelzende Base, zu dem Schlusse, dass hier nicht verschiedene Basen, sondern nur polymere Formen vorliegen.

Die hoch schmelzende Base krystallisirt aus Alkohol und Benzol in wohl ausgebildeten Formen.

Herr Hermann Graber, Assistent am mineralogischen Institute der deutschen Universität, unterzog sich der Mühe, Proben der aus Alkohol krystallisirten Base krystallographisch zu untersuchen, und theilte hierüber Folgendes mit:

»Die ringsum vollkommen und meistens ebenmässig ausgebildeten wasserklaren Kryställchen haben die Form flacher Tafeln (siehe die Figur), wobei die Endfläche (001) als Tafelfläche angenommen wurde. Die Grösse dieser Kryställchen schwankt zwischen 0·5 und 2 *mm*.



Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: (100), (001), (110), (101).

Am tauglichsten für die krystallographische Bestimmung waren die Flächen (101) und (110), während die Tafelfläche (001) immer parquettirt erschien und sehr verzerrte Signale lieferte. Die Querfläche (100) trat selten auf als überaus schmale, aber gut spiegelnde Leiste.

Für die Bestimmung des Axenverhältnisses wurden folgende Bogen, die sich durch die hier in Betracht kommenden Messungen ergaben, als Fundamentalwinkel verwendet.

$$110.1\bar{1}0 = 111° 37'$$
$$001.101 = 34\ 59$$
$$110.001 = 82\ 45$$

Axenverhältniss.

$$\beta = 77° 1' 20''$$
$$a : b : c = 1·5108 : 1 : 1·2937.$$

Winkeltabelle.

Indices	Gemessen	Grenzwerthe	Berechnet
100.101	43°18′	(43°15′— 43°22′)	42° 2′
100.001	78 14	—	77 1 20″
$\bar{1}00.001$	102 40	—	102 58 40
001.101	34 23	(33 22 — 35 37)	34 59
001.$\bar{1}0\bar{1}$	144 25	(143 22 —145 10)	145 1
110.$\bar{1}10$	68 32	(67 26 — 69 10)	68 23
110.$1\bar{1}0$	111 45	(109 46 —114 34)	111 37
100.110	55 16	(55 2 — 55 37)	55 48 30
110.001	82 28	(81 28 — 83 15)	82 45
$\bar{1}\bar{1}0.001$	97 9	(96 28 — 98 28)	97 15
110.101	64 57	(64 22 — 65 38)	65 19 45

Physikalische Eigenschaften.

Die Krystalle sind nach (100) recht vollkommen spaltbar.

Im parallel polarisirten Lichte untersucht, zeigten die Krystalle auf (001) gerade Auslöschung || mit den Diagonalen dieser Fläche.

Die Bestimmung der Auslöschungsschiefe an Platten | (010) war wegen technischer Schwierigkeiten nicht möglich.

Unter einem scheinbaren Winkel

$$v = 13° 21'$$

mit der Normale auf (001) tritt auf dieser Fläche eine optische Axe nach vorne zu aus (gemessen mit dem Ocularmikrometer von Fuess).

Die Mittellinie c liegt gegenüber, ausserhalb des Gesichtsfeldes.

Die Dispersion ist $\rho < v$ um c.«

Zur Analyse wurden die Proben stets im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei eine nur unbedeutende Gewichtsabnahme eintrat.

1. 0·2655 *g* der aus der sauren Lösung des Zinkdoppelsalzes durch Kalilauge in der Kälte abgeschiedenen, in Äther gelösten und nachträglich im Vacuum unter Durchleiten von Wasserstoff destillirten Base (Schmelzpunkt 135 —150°) gaben 0·8017 *g* Kohlendioxyd und 0·1794 *g* Wasser.

2. 0·2286 *g* der aus warmem absoluten Alkohol krystallisirten Substanz vom Schmelzpunkt 167° gaben 0·6900 *g* Kohlendioxyd und 0·1561 *g* Wasser.
3. 0·2329 *g* der im Vacuum destillirten und nachträglich aus absolutem Alkohol krystallisirten Base, Schmelzpunkt 145—180°, gaben 0·7029 *g* Kohlendioxyd und 0·1593 *g* Wasser.
4. 0·1911 *g* derselben Substanz, jedoch vor der Verbrennung bei der Temperatur des siedenden Alkohols im Vacuum getrocknet, gaben 0·5772 *g* Kohlendioxyd und 0·1355 *g* Wasser.
5. 0·2061 *g* der nicht im Vacuum destillirten, aus absolutem Äther krystallisirten Base vom Schmelzpunkte 200—207° gaben 0·6224 *g* Kohlendioxyd und 0·1451 *g* Wasser.
6. 0·2696 *g* der aus Äther krystallisirten Base vom Schmelzpunkte 216° gaben 23 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 20° und 740 *mm* Barometerstand.
7. 0·1889 *g* der aus absolutem Äther, nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Ätzkali, krystallisirten Base, vom Schmelzpunkte 205—209°, gaben 0·5711 *g* Kohlendioxyd und 0·1329 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden							Berechnet für $C_{10}H_{11}N$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C	82·35	82·32	82·32	82·37	82·36	—	82·45	82·75
H	7·51	7·58	7·60	7·87	7·82	—	7·82	7·58
N	—	—	—	—	—	9·50	—	9·65

Die Base hat demnach dieselbe procentische Zusammensetzung wie Dimethylindol, in das sie beim Kochen mit Säuren sofort übergeht.

Zur Ermittlung des Moleculargewichtes der bei 216° C. schmelzenden Base wurde eine Bestimmung der Siedepunktserhöhung des reinen Benzols im Beckmann'schen Apparate ausgeführt (Constante für Benzol = 26·7).

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Temperaturerhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für $(C_{10}H_{11}N)_2$	Berechnet für $(C_{10}H_{11}N)_3$
14·26	0·0818	0·5736	0·032°	479	290	435
»	0·1710	1·199	0·073	439	»	»
»	0·3048	2·137	0·136	420		
»	0·5173	3·628	0·237	409		

Demnach kommt der Base vom Schmelzpunkte 216° die Formel $C_{30}H_{33}N_3$ zu.

Da man annehmen muss, dass dieser Base, welche aus dem Isobutylidenphenylhydrazin durch Ammoniakabspaltung entsteht, eine einfache Form $C_{10}H_{11}N$ zu Grunde liegt, welche als Öl auftritt, so erscheint diese hochschmelzende als eine trimoleculare Verbindung. Für den Übergang der einfachen öligen Base in die feste trimoleculare Form wäre eine Analogie mit dem Verhalten der Schiff'schen Basen zu erkennen, welche nach W. v. Miller und J. Plöchl[1] durch Einwirkung von Aldehyden auf Anilin in der Kälte vorerst in der einfachen Form erscheinen, beim längeren Stehen aber in die polymere meist feste Form übergehen, die sich beim Anhydroformaldehydanilin als trimoleculare erwies.

Pikrat.

Beim Vermischen der ätherischen Lösung der Base mit einer gleichfalls ätherischen Lösung von Pikrinsäure entsteht eine krystallinische Fällung, die nach dem Abwaschen mit Äther, unabhängig davon, ob die angewandte Base noch ölig war oder den hohen Schmelzpunkt 216° zeigte, stets bei 135° schmolz.

Ich habe die Darstellung des Pikrates quantitativ ausgeführt, indem ich auf 1 Mol. ($C_{10}H_{11}N$) 2 Mol. Pikrinsäure, in warmem Äther gelöst, einwirken liess.

0·628 *g* der Base, in Äther durch Erwärmen gelöst und mit einer warmen ätherischen Lösung von 2·001 *g* Pikrinsäure versetzt, schieden nach 12stündigem Stehen im verschlossenen Gefässe ein Pikrat ab, das nach dem Abwaschen mit Äther 1·531 *g* wog. Bei der Bildung einer Verbindung von 1 Mol. $(C_{10}H_{11}N)_n$ mit *n* Mol. Pikrinsäure sollten nach der Berechnung 1·620 *g* entstehen.

Dieselbe liess erkennen, dass die Verbindung die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N$, $C_6H_3N_3O_7$ habe.

Die Analyse bestätigte dies.

0·2085 *g* des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Pikrates gaben 0·3913 *g* Kohlendioxyd und 0·0739 *g* Wasser.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., Bd. XXV (1892), S. 2021.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$
C	51·18	51·34
H	3·93	3·74

Das Pikrat löst sich sehr schwer in Äther, leicht hingegen in warmem Alkohol und Benzol.

Es stellt hellgelbe, unter dem Mikroskop rhombenförmige Blättchen dar, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 135·5°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 134° schmelzen. Beim Schmelzen tritt der Geruch nach Dimethylindol auf.

Die aus dem Pikrate durch Laugen abgeschiedene und mit Äther aufgenommene Base war nach dem Verdunsten des Äthers im Vacuum in Form von weingelben sechsseitigen Blättchen zurückgeblieben. Beim Erwärmen wurden dieselben zunächst opak und schmolzen zwischen 170—188° C.

Nach dem Umkrystallisiren waren bei der Schmelzpunktsbestimmung dieselben Anomalien bemerkbar wie an der ursprünglich angewandten Base.

Bromderivat.

Beim Zugiessen von Bromwasser zur kalt bereiteten salzsauren Lösung des Zinkdoppelsalzes verschwindet sofort die Braunfärbung. Bei weiterem Zusatz scheidet sich ein gelblichweisser krystallinischer Niederschlag aus, der auch durch im Überschuss zugesetztes Bromwasser nicht verändert wird.

Das Product wurde auf dem Filter gesammelt, gewaschen und nach dem Trocknen aus Weingeist umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt constant bei 180—181°.

Die aus der warmen alkoholischen Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle dieses Productes sind wohl ausgebildete gelbe Krystallkörner, welche unter dem Mikroskop dreiseitige Flächen erkennen lassen.

Das Bromderivat löst sich in verdünnter Salzsäure selbst beim Kochen nicht auf. In kalter Kalilauge ist es, wenn über-

haupt, nur sehr langsam löslich, schnell hingegen wird es beim Kochen von derselben gelöst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung weisse Flocken, die nach dem Trocknen noch den Schmelzpunkt des Bromproductes (180°) zeigen.

Verwendet man zur Lösung des Bromproductes einen Überschuss von kochender, verdünnter (1 : 10) Kalilauge, so scheiden sich beim Erkalten weisse Krystallblättchen vermuthlich eines Kalisalzes der Bromverbindung ab, was desshalb nicht unwahrscheinlich ist, weil, wie nachstehende Analyse beweist, bei der Bromirung gleichzeitig Oxydation stattfindet und auch die Löslichkeit in Kalilauge dafür spricht.

Weder durch Kochen mit wässeriger, noch mit alkoholischer Kalilauge kann dieser Verbindung Brom entzogen werden.

Das aus Alkohol krystallisirte Product erleidet im Vacuum über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust.

1. 0·2303 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure gestandenen Substanz gaben 0·3186 *g* Kohlendioxyd und 0·0625 *g* Wasser.
2. 0·2523 *g* Substanz gaben 10·0 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 17° C. und 733 5 *mm* Barometerstand.
3. 0·2669 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3131 *g* Bromsilber.

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{10}H_9Br_2NO$	$(C_{10}H_{10}Br_2NO)_2$
C	37·73	—	—	37·62	37·50
H	3·02	—	—	2·82	3·13
Br	—	—	49·94	50·16	50·00
N	—	4·43	—	4·39	4·38

Ich habe die Darstellung des Bromderivates auch quantitativ ausgeführt.

0·3880 *g* der bei 205° schmelzenden Base wurden in 20 *cm*³ kalter Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·10 gelöst. In diese Lösung liess ich Bromwasser, welches nach der massanalytischen Bestimmung in 1 *cm*³ 0·0076 *g* Brom enthielt, zufliessen, bis die Flüssigkeit durch die Farbe und den Geruch entschieden freies Brom erkennen liess; es waren dazu 70 *cm*³ Bromwasser erforderlich. Sodann wurde noch ein Überschuss von 10 *cm*³ Bromwasser, also in summa 80 *cm*³ zugegeben und die Mischung in einer gut verschlossenen

Flasche über Nacht stehen gelassen. Tags darauf war noch freies Brom erkennbar, dessen Menge ich nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Brom productes im Filtrat massanalytisch bestimmte; es waren noch 0·0534 *g* Brom ungebunden geblieben. Somit waren 1·2145 *g* Brom verbraucht worden. Die Menge des entstandenen Bromproductes betrug 0·79 *g*; nach der theoretischen Berechnung sollten bei Annahme der Formel $C_{10}H_9ONBr_3$ 0·85 *g* entstehen.

Nach der theoretischen Berechnung müssen bei der Einwirkung von 6 Atomen Brom auf 1 Mol. $C_{10}H_{11}N$ 1·2844 *g* Brom, bei der Einwirkung von nur 5 Atomen Brom hingegen nur 1·0703 *g* Brom gebunden werden.

Darnach wirkt Bromwasser nach folgender Gleichung auf die Base ein:

$$C_{10}H_{11}N + 6\,Br + H_2O = C_{10}H_9ONBr_2 + 4\,HBr.$$

Nach der Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung der bei 216° schmelzenden Base geht bei der Destillation mit Wasserdampf eine Base über, die mit Äther aufgenommen, beim Verdunsten desselben bald krystallinisch in Form von langen Nadeln erstarrt. Diese schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 79°. Sie lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die mit Platinchlorid ein gelbrothes, in Säulen krystallisirtes Doppelsalz abscheidet, das beim Erwärmen sich schwärzt und bei 205° unter Gasentwicklung schmilzt. Die lufttrockenen Krystalle erleiden im Vacuum über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust.

0·2735 *g* des lufttrockenen Doppelsalzes gaben 0·3409 *g* Kohlendioxyd und 0·0915 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$	Berechnet für $(C_{10}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$
C	33·99	34·12	34·31
H	3·72	3·98	3·43

Die Analyse lässt es noch unentschieden, ob hier eine hydrirte Base der Formel $C_{10}H_{13}N$ zu Grunde liegt. Noch ein weiterer Unterschied zwischen der durch Natrium erhaltenen Base und der ursprünglichen zeigt sich im Verhalten der schwefelsauren Lösung gegen Natriumnitrit, womit nur die

hydrirte Base ein krystallisirtes Nitrosoproduct liefert, während die ursprüngliche Base eine dunkelroth gefärbte amorphe Masse liefert, welche die Liebermann'sche Reaction nicht erkennen lässt.

Die vorliegenden Resultate lassen noch keinen begründeten Schluss über die Constitution dieser zu dem *Pr* 2, 3-Dimethylindol in naher Beziehung stehenden Base zu.

Auch ist es nach den von mir gemachten Beobachtungen nicht ausgeschlossen, dass sich durch gleiche oder noch mässigere Behandlung mit Chlorzink auch andere Hydrazone in ähnliche Basen überführen lassen, die bei energischer Behandlung mit diesem Reagens in Indolderivate übergehen. Ich hoffe in kurzer Zeit durch weitere Versuche hierüber Aufschluss geben zu können.

Über die Einwirkung von Jodäthyl auf β-resorcylsaures Kalium

von

Georg Gregor.[1]

Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz.

Vor einigen Wochen[2] habe ich kurz berichtet, dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf β-resorcylsaures Kalium in alkoholischer Lösung eine bisher nicht dargestellte monoäthylirte Säure als Hauptproduct entstehe, welche nach ihrem Verhalten zu Kalilauge wahrscheinlich von der sec.-tert. Form des Resorcins derivire. Der Versuch wurde desshalb ausgeführt, weil ich durch die erwähnte Reaction zu einer diäthylirten β-Resorcylsäure zu gelangen hoffte, die aller Wahrscheinlichkeit nach mit der von Tiemann und Löwy[3] aus Diäthylresorcylaldehyd dargestellten Resorcylsäure hätte identisch sein sollen. Die Erledigung dieses Problems schien mir damals zur Lösung der Constitutionsfrage des Resacetophenons von Belang.

Nachstehend theile ich die seither abgeschlossenen Untersuchungen über die Monoäthylresorcylsäure mit.

---

40 *g* reiner Resorcylsäure[4] und 90 *g* Ätzkali wurden in Alkohol gelöst und zu der auf dem Wasserbade erwärmten

[1] Eingelangt während der akademischen Ferien am 16. Juli 1895.

[2] Monatshefte 1895.

[3] Berl. Ber., Bd. 10, S. 2215.

[4] Berl. Ber., Bd. 18, S. 1984.

Lösung langsam 250 *g* Jodäthyl eintropfen gelassen. Die vorcitirten Zahlen entsprechen dem Verhältniss von 1 Molekül Resorcylsäure zu 12 Molekülen Jodäthyl und 12 Molekülen Kali, demnach die vierfache zur Bildung des diäthylresorcylsauren Äthylesters nöthigen Jodäthylmenge. Bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction waren 3 bis 4 Stunden nöthig. Hierauf wurden abermals 90 *g* Ätzkali in der Reactionsflüssigkeit aufgelöst und 250 *g* Jodäthyl in der erwähnten Art zugefügt und neuerdings bis zur neutralen Reaction gekocht. Nach möglichst vollständigem Abdestilliren des Alkohols aus dem Wasserbade habe ich den Rückstand mit Wasser behandelt (wobei das Jodkalium in Lösung geht) und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach Erschöpfung mit Äther, wobei alle neutralen, phenolartigen und sauren Producte in Lösung gehen mussten, unter Anderen auch der Ester der diäthylirten Säure, wurde der ätherische Auszug vom Äther durch Destillation befreit. Den Rückstand habe ich mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge behufs Verseifung der Ester im Wasserbade gekocht, hierauf den grössten Theil des überschüssigen Kalis durch verdünnte Schwefelsäure abgestumpft, vom Alkohol durch Destillation auf dem Wasserbade befreit, diesen Rückstand in Wasser aufgenommen und in schwach alkalischem Zustande mit Äther extrahirt. Die ätherische Ausschüttelung hinterliess nach dem Abdestilliren aus dem Wasserbade circa 6 *g* eines rothbraunen, aromatisch riechenden Öles. Der wässerige Rückstand musste alle phenolartigen und sauren Producte enthalten.

I. Die in Kali unlöslichen Producte.

Das erhaltene Öl schied bei Zimmertemperatur nach längerem Stehen dünne, nadelförmige Krystalle in einer Menge von circa 1 *g* ab, welche nach dem Abgiessen des überstehenden Öles aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Aus letzterem erhielt ich die Substanz in sehr schönen, langen, biegsamen, feinen, seideglänzenden, asbestartigen Nadeln, welche einen scharfen Schmelzpunkt bei 54° C. zeigten. Mit einer wässerigen Eisenchloridlösung erhielt ich keine Farbenreaction.

Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

I. 0·2773 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1715 *g* Wasser und 0·4665 *g* Kohlensäure.

II. 0·2069 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Methoxylapparate 0·4525 *g* Jodsilber.

III. 0·159 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Methoxylapparate 0·349 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C.....	45·87	—	—
H.....	6·86	—	—
OC_2H_5	—	41·87	42·01

Leider lässt sich aus diesen Zahlen keine einfache und plausible Formel ableiten.

Das von den abgeschiedenen Krystallen befreite Öl wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei der grösste Theil zwischen 230—240° C. überging und wobei sich eine kleine Menge bei 233° C. (uncorr.) isoliren liess.

Diese Partie gibt neben der Übereinstimmung des Siedepunktes die für das Diäthylresorcin angeführte Farbenreaction: In essigsaurer Lösung nach Zusatz eines Tropfens Kaliumnitrit und Salzsäure eine smaragdgrüne Färbung.

Die Äthoxylzahl für dieses Product fiel zu niedrig aus, desgleichen die des in essigsaurer Lösung dargestellten Bromids.[1]

[1] Die Äthoxylbestimmung nach Zeisel ergab folgendes Resultat:

0·3293 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Methoxylapparate 0·7435 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
OC_2H_5	43·2	54·2

Behufs weiterer Reinigung habe ich einen Theil des wesentlich bei 233° C. siedenden Öles in Eisessig gelöst und mit überschüssigem, in Eisessig gelöstem Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, wobei eine vorübergehende Violettfärbung der Flüssigkeit zu bemerken war, hierauf mit Wasser verdünnt,

Immerhin glaube ich die Bildung der neutralen Körper dadurch erklären zu müssen, dass ein Theil der Resorcylsäure während des mehrere Stunden andauernden Erhitzens in alkoholischer Lösung Kohlensäure verloren hat, wodurch Resorcin entstand, das bei der Einwirkung von Jodäthyl in äthylirte Resorcine übergeführt wurde.

---

das überschüssige Brom mit schwefliger Säure entfernt. Das ausgefällte Bromid, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt von 97—100°C. Auch Herzig und Zeisel gelang es, nach ihrer ersten Publication zu schliessen, nicht, den Resorcindiäthyläther in reiner Form zu fassen (Monatshefte 1889). Die von ihnen publicirten Äthoxylzahlen stimmen mit der Theorie nicht wesentlich besser überein, als meine Analyse. Ein Beweis, dass auch ihnen die Reindarstellung der Substanz Schwierigkeiten bereitete.

In einer späteren Publication (Monatshefte 1890) führen sie allerdings für das durch Ausfrieren statt durch Ausfractioniren gewonnene Diäthylresorcin mit der Theorie gut stimmende Zahlen an. Leider konnte ich diesen Kunstgriff wegen der vorgeschrittenen Jahreszeit nicht ausführen, dass es sich hier aber wesentlich um das Diäthylresorcin, beziehungsweise um seine höheren, im Benzolkerne äthylirten Homologen handelt, beweist die nachstehend ausgeführte Äthoxylbestimmung des höher siedenden Antheiles des neutralen Öles.

0·2076 *g* der zwischen 240—250° C. Fraction lieferten im Zeisel'schen Methoxylapparate 0·417 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden
OC_2H_5	38·44

Durch diese Analyse glaube ich wenigstens wahrscheinlich gemacht zu haben, dass das bei 233° C. siedende Öl deswegen keine stimmende Äthoxylzahl gegeben hat, weil dasselbe mit höheren Homologen verunreinigt war. Für diese Annahme spricht auch die Äthoxylbestimmung des Bromids, welche wegen der möglichen Reinigung eine auf die Theorie besser stimmende Zahl liefern konnte.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·3614 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Methoxylapparate 0·456 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)_2$
OC_2H_4	24·1	27·7

Die Bildung neutraler, nicht esterartiger Körper haben bereits Herzig und Zeisel[1] und vielleicht schon Barth und Senhofer[2] gelegentlich der Behandlung der symmetrischen Dioxybenzoesäure 1 : 3 : 5 mit Jodäthyl beobachtet. Auch Herzig und Zeisel gelang es nicht, die Natur dieser Körper aufzuklären. Die von ihnen mitgetheilte Analyse stimmte, wie sie selbst berichten, auf keine plausible Formel.

Vielleicht gelingt es in der Folge, wenn eine grössere Menge Material zur Verfügung stehen wird, und wofern die Untersuchung in kalter Jahreszeit, wo das Hilfsmittel des Ausfrierens zur Reinigung leichter wird vorgenommen werden können, den Beweis zu führen, dass meine vorerwähnte Interpretation zutrifft.

II. Die in Kali löslichen Producte.

A. Monoäthyl-β-Resorcylsäure.

Die wässerige, schwach alkalische, mit Äther erschöpfte Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein starker Niederschlag entstand, mit Äther behandelt, wobei der Niederschlag in Lösung ging. Nach Entfernung des Äthers hinterblieben circa 34 *g* Rückstand. Um diesen in Kali löslichen Theil von etwa beigemengten phenolartigen Körpern zu trennen, habe ich denselben in wässeriger Kalilauge gelöst, Kohlensäure bis zum Eintritt der neutralen Reaction eingeleitet, hierauf mit Äther extrahirt. Der Äther hinterlässt einen sehr geringen, schmierigen, braungefärbten Rückstand, so dass von dessen weiterer Untersuchung Umgang genommen wurde. Ich bemerke nur, dass derselbe mit wässeriger Eisenchloridlösung versetzt, eine dunkelrothviolette Färbung gab. Vielleicht handelt es sich hier um das Monoäthylresorcin.

Nach dem Ansäuern der carbonathältigen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und abermaliger Extraction mit Äther konnten die sauren Producte isolirt werden.

---

[1] Monatshefte, Jahrg. 1889.

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie, *164*, 124.

Es stand zu erwarten, dass sich bei der Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf die Resorcylsäure die zuerst von Tiemann und Löwy dargestellte Diäthoxylbenzoesäure gebildet habe. Da nun das Bariumsalz dieser Säure nach den Angaben derselben Forscher in Wasser unlöslich sein soll, so führte ich das Reactionsproduct durch Lösen in Kalilauge ins Kalisalz über und wollte durch Fällung mit Bariumchloridlösung das Bariumsalz der Tiemann'schen Säure darstellen, um auf diesem Wege eventuell unveränderte Resorcylsäure, welche ein lösliches Bariumsalz gibt, zu entfernen. Ich erhielt jedoch einen sehr geringen Niederschlag, welcher in keinem Verhältnisse zur Menge der isolirten sauren Producte stand. Derselbe wurde in Wasser aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther geschüttelt. Der Ätherrückstand war krystallinisch und wurde aus Benzol umkrystallisirt. In heissem Benzol gelöst, scheidet sich beim Erkalten desselben die Substanz ab, während die überstehende gefärbte Mutterlauge abgegossen und die Kryställchen von derselben abgepresst wurden; nach mehrmaligem Wiederholen dieses Vorganges erhielt ich eine Substanz in weissen kleinen Nadeln, welche bei 154° C. scharf unter Kohlensäureentwicklung schmolz.

Das Filtrat von der vorerwähnten Bariumfällung wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Äther erschöpft, der Ätherrückstand durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, ergab weisse Nadeln, die ebenfalls bei 154° C. schmolzen, so dass deren Identität mit der vorbeschriebenen, aus dem schwer löslichen Baryumsalze dargestellten Säure nicht unwahrscheinlich ist. Ich muss daher annehmen, dass das Bariumsalz der sich gebildeten Säure in Wasser löslich ist und nur in sehr concentrirter Lösung ausfällt.

Die Säure ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, desgleichen in Alkohol, Äther, Benzol. In wässeriger Lösung färbt sich dieselbe beim Versetzen mit wässeriger Eisenchloridlösung rosenroth, nach einigem Stehen violett. Mit Wasserdämpfen ist sie kaum flüchtig. Die Ausbeute ist sehr gut, 40 *g* Resorcylsäure lieferten 30 *g* gereinigten Productes.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Werthe:

I. 0·2437 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·123 *g* Wasser und 0·528 *g* Kohlensäure.

II. 0·21 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Methoxylapparate 0·271 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_5O_3—OC_2H_5$
	I.	II.	
C.....	59·08	—	59·34
H.....	5·60	—	5·49
OC_2H_5....	—	24·70	24·72

Nach diesen Zahlen zu schliessen, ist eine einzige Äthylgruppe als Äthoxyl in das Molekül eingetreten.

B. Einige Salze der Monoäthyl-β-Resorcylsäure.

Natriumsalz.

Dasselbe wurde durch genaues Neutralisiren der Säure mit Natronlauge und Abdampfen bis zur Krystallisation erhalten. Es krystallisirt in Schuppen.

Die Analyse gab folgende Daten:

0·5002 *g* der rasch zwischen Filtrirpapier lufttrocken gemachten Substanz verloren bei 120° C bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0·0402 *g* Wasser.

Der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und geglüht gab 0·162 *g* Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9NaO_4+H_2O$
H_2O.....	8·03	8·10
Na.....	10·48	10·36

Bariumsalz.

Dieses Salz stellte ich durch Auflösen der Säure in heissem Barytwasser, Entfernung des überschüssigen Bariumhydroxydes durch Einleiten von Kohlensäure, Abfiltriren und Eindampfen

bis zur Krystallisation her. Es schied sich in kleinen nadelförmigen Kryställchen ab, die strahlenförmig gruppirt waren.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Daten:

0·898 *g* des Salzes gaben beim Trocknen bis 120° C 0·011 *g* Wasser ab, das ist 1·2% während sich für ½ Molekül Wasser 1·7% berechnet.

0·887 *g* des getrockneten Salzes gaben mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und geglüht 0·416 *g* Barium-sulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Ba$
Ba	27·56	27·45

Silbersalz.

Dasselbe wurde durch Fällen der wässerigen Lösung des Ammonsalzes mit wässeriger Silbernitratlösung erhalten.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0·911 *g* des zwischen Filtrirpapier lufttrocken gemachten Salzes verloren bei 120° C bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0·3515 *g* an Gewicht. Der Rückstand gab nach dem Glühen 0·2095 *g* metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_4Ag+10H_2O$
H_2O	38·58	38·37
Ag	22·99	23·02

Bleisalz.

Dasselbe erhielt ich durch Fällen des Ammonsalzes in wässeriger Lösung mit Bleiacetatlösung.

Die Analyse gab folgende Daten:

0·7405 *g* des Salzes verloren bei 120° C bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0·15 *g* an Gewicht.

Der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und geglüht gab 0·313 *g* Bleisulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Pb + 8H_2O$
H_2O	20.25	20·22
Pb	28·81	28·93

Andere Salze wurden dargestellt, indem mässig concentrirte Lösung des Ammonsalzes mit mässig concentrirten Metallsalzlösungen versetzt wurde.

Zinksulfat erzeugt einen weissen, Mercuriacetat ebenfalls einen weissen, Nickelsulfat einen grünen, Kupfersulfat einen grünlichweissen und Eisenchlorid einen dunkelrothbraunen Niederschlag.

C. Constitution der Monoäthyl-β-Resorcylsäure.

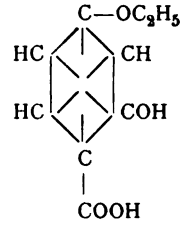
Tiemann und Parrisius[1] haben zwei isomere Monomethylresorcylsäuren dargestellt, die mir werthvolle Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution meiner Säure zu geben versprachen und zwar die *p*-Methoxysalicylsäure (COOH : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 4) durch Behandlung von resorcylsaurem Natrium mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung und eine isomere durch Oxydation von Acetmethoxyl-*p*-Oxybenzaldehyd mittelst Kaliumpermanganat und nachfolgender Verseifung mit Kalilauge. Dieser letzteren Säure geben sie die Constitutionsformel COOH : OCH_3 : OH = 1 : 2 : 4.

Die wässerige Lösung der erst erwähnten Säure reagirt nach Tiemann und Parrisius mit Eisenchlorid intensiv rothviolett, während die letztere Säure, die in Wasser ziemlich leicht löslich sein soll, mit Eisenchlorid sich nicht verfärben soll.

Wären die von Tiemann und Parrisius für die beiden Monomethylresorcylsäuren aufgestellten Constitutionsformeln richtig, so dürfte ich einem ganz gerechtfertigten Analogie-

[1] Berl. Berichte Bd. 13, S. 2357.

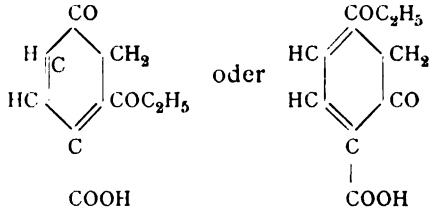
schlusse folgend, der im Vorstehenden beschriebenen Säure die Constitutionsformel



zusprechen.

Wenn ich gegen diese Auffassung einiges Bedenken äussern muss, so geschieht es aus experimentellen Gründen. Nach Allem, was über die Phenole bekannt ist, durfte ich hoffen, dass der Äthylester der monoäthylirten Resorcylsäure, wofern das Molekül derselben noch eine intacte Hydroxylgruppe besässe, sich in Kalilauge auflösen müsse. Als ich in Folge dessen nach stattgehabter Einwirkung von Jodäthyl auf β-resorcylsaures Kalium in alkoholischer Lösung nach Entfernung des Alkoholes durch Destillation den Rückstand mit verdünnter Kalilauge schüttelte, wurde von letzterer nur ein Theil zurückgehalten, während ein anderer Theil mittelst Äther der wässerigen Lösung entzogen werden konnte. Da ich nach Verseifung dieser letzteren Partie zu einer Säure gelangte, die denselben Schmelzpunkt wie die in der wässerigen Lösung zurückgebliebene zeigte, so ist wohl an eine Verschiedenheit beider nicht zu denken. Es ist wahrscheinlich, dass die Monoäthyl-β-resorcylsäure in verschiedenen Formen, als Kaliumsalz und als Ester vorlag und dass nur die erstere vom Äther nicht aufgenommen werden konnte.

Dieses Verhalten ist nur dadurch erklärlich, dass man die Monoäthyl-β-Resorcylsäure die sec.-tert. Form des Resorcins zu Grunde legt:



Noch wahrscheinlicher als für meine Säure ist vorstehende Constitutionsformel für die Tiemann-Parrisius'sche Methyl-β-Resorcylsäure, die durch Oxydation des Acet-*p*-oxybenzaldehyds dargestellt wurde und zwar desshalb, weil diese Säure mit Eisenchlorid keine Farbenreaction gibt; denn alle, freie Hydroxylgruppen enthaltenden Derivate der Resorcylsäure geben meines Wissens mit Eisenchlorid eine Farbenreaction.

Die von mir dargestellte Monoäthyl-β-Resorcylsäure gab allerdings eine schwache Eisenreaction, so dass es vielleicht doch nicht unmöglich ist, dass trotz des scharfen Schmelzpunktes der beiden vorerwähnten Säurepartien und trotz der gut stimmenden Krystallwasserbestimmung der Salze ein inniges, allerdings aber schwer trennbares Gemenge zweier isomeren Äthylsäuren vorlag.

Inwieweit diese Vermuthung zutrifft, muss künftigen Arbeiten, die sich bereits im Zuge befinden, vorbehalten werden.

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung.

In der Sitzung vom 20. Juni 1895 wurde der k. Akademie der Wissenschaften eine in meinem Laboratorium durchgeführte Arbeit des Herrn G. Gregor unter dem Titel: »Zur Constitution des Resacetophenons« überreicht und es wurden zugleich ergänzende Mittheilungen über die durchgeführten Untersuchungen in Aussicht gestellt.[1] Die versprochene Fortsetzung ist auch bereits am 14. Juli 1895 dem Akademiemitgliede Herrn Hofrath Prof. Dr. A. Lieben mit dem Ersuchen übermittelt worden, darüber in der nächsten Akademiesitzung referiren zu wollen. Leider fand jedoch vor den Ferien keine Sitzung mehr statt und die betreffende Arbeit Gregor's: »Über die Einwirkung von Jodäthyl auf β-resorcylsaures Kalium« musste desshalb für die Dauer der Ferialmonate in der Kanzlei der k. Akademie der Wissenschaften in Wien deponirt bleiben.

Inzwischen ist der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin am 31. Juli l. J. eine Abhandlung der Herren St. v. Kostanecki und J. Tambor zugekommen, welche im September-

[1] Vergl. Monatshefte 1895, S. 629.

hefte der »Berliner Berichte«, S. 2302, veröffentlicht erschien und den Titel »Über die Constitution des Fisetins« führt. Dieselbe berührt das Arbeitsgebiet des Herrn Gregor in einigen wesentlichen Punkten, enthält aber auch Einzelheiten, welche im Czernowitzer Universitätslaboratorium bereits früher festgestellt worden sind und über welche vor mehr als einem Jahre theils von Herrn Wechsler,[1] theils von Herrn Gregor[2] berichtet wurde, ohne dass dieser Arbeiten von den Herren v. Kostanecki und Tambor in ihrer Abhandlung gedacht wurde. Ohne nun der Frage nach der Priorität nachgehen zu wollen, möchte ich doch hervorheben, dass die vorstehende Arbeit Gregor's durch die inzwischen veröffentlichten Untersuchungen der Herren v. Kostanecki und Tambor keineswegs überflüssig geworden ist, da sie den in Frage stehenden Gegenstand von einem anderen Gesichtspunkte behandelt und zudem die Hauptreaction eingehender studirt ist und die isolirten Producte erschöpfender untersucht wurden.

Czernowitz im October 1895. **Prof. R. Přibram.**

---

[1] Zur Kenntniss der Resacetophenons, Monatshefte 1894, S. 239.

[2] Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium, ibid. S. 437.

Zur Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutyrat

von

Carl Glücksmann.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

Im Begriffe meine vor Jahren begonnenen Untersuchungen über die Derivate des Pinakolins[1] wieder aufzunehmen, wollte ich mir zunächst eine grössere Menge des Ausgangsmateriales verschaffen. Hiezu stehen mir nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft zwei Wege offen: Erstens die Darstellung des Pinakolins aus Pinakon und Schwefelsäure nach Fittig,[2] ein Weg, den ich seinerzeit ausschliesslich benützte; zweitens die Gewinnung desselben durch trockene Destillation des Calciumisobutyrats, wobei sich nach Barbaglia und Gucci[3] Pinakolin bilden solle. Die dritte bekannte Darstellungsmethode aus Zinkmethyl und Trimethylacetchlorid nach Butlerow[4] kann nicht in Betracht kommen, weil bei aller Würdigung des theoretischen Werthes dieser Reaction dieser Weg viel zu kostspielig und daher praktisch unbrauchbar ist.

Die Bildung des Pinakolins aus dem Calciumisobutyrat hätte für mich noch ein weiteres Interesse. Entsteht bei der trockenen Destillation wirklich das Pinakolin, so durfte ich hoffen, dass alle oder wenigstens einige Kalksalze der dialkylirten Essigsäuren zu neuen Pinakolinen führen könnten. Nun

[1] Monatshefte, X, S. 770; XII, S. 356.

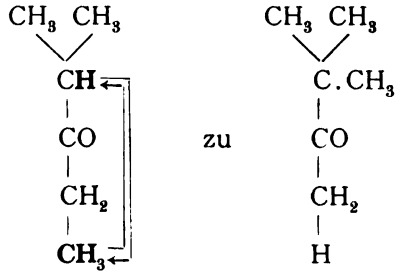
[2] Annalen, *114*, S. 56.

[3] Berliner Berichte, *13*, S. 1572.

[4] Annalen, *174*, S. 125.

sind die dialkylirten Essigsäuren im Wege der Acetessigsäure- und Malonsäuresynthesen erhaltbar, und thatsächlich sind auf diesem Wege eine Reihe von Säuren gewonnen worden, die die Structurtheorie vorhersagen konnte. Dahingegen sind allgemein giltige Methoden zur Darstellung der trialkylirten Essigsäuren bisher unbekannt; hierin ist die Erklärung zu suchen, warum gerade viele dieser Säuren im System der bekannten Verbindungen fehlen. Erwägt man nun, dass die dialkylirten Essigsäuren bei der trockenen Destillation ihrer Calciumsalze zu Homologen des Pinakolins und diese durch Oxydation zu trialkylirten Essigsäuren führen könnten, so erschiene die den Acetessig- und Malonsäuresynthesen gezogene Schranke insoweit behoben, als in unmittelbarem Anschlusse an diese Synthesen die Darstellung gewisser trialkylirter Aceton- und Essigsäurederivate ermöglicht wäre.

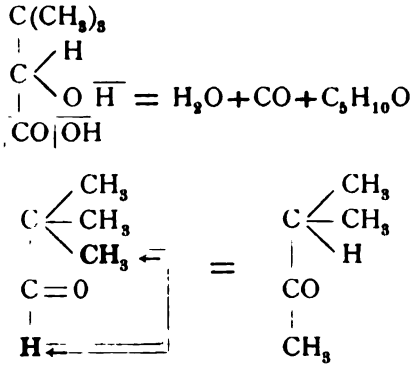
Die Entstehung des Pinakolins aus dem Calciumisobutyrat setzt ganz analog der Überführung des Pinakons in Pinakolin eine Atomumlagerung voraus; das tertiär gebundene Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe müsste eine quaternäre Kohlenstoffbindung erfahren. Am einfachsten liesse sich der Fall so erklären, dass das intermediär sich etwa gebildete Äthylisopropylketon durch Atomumlagerung eine Methylgruppe und ein Wasserstoffatom ausgetauscht habe:



Dass ähnliche Atomumlagerungen auch im umgekehrten Sinne stattfinden, ist ohnehin experimentell erwiesen, da bei Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Trimethyläthylidenmilchsäure unter Wasser- und Kohlenoxydabspaltung[1] statt des

[1] Monatshefte, XII, S. 356.

erwarteten Aldehyds der Trimethylessigsäure sich Isopropylmethylketon[1] bildet:



Theoretisch unmöglich ist desshalb die Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutyrat nicht. Nur scheint mir, dass der von Barbaglia und Gucci geführte Beweis für die Identität mit dem wirklichen Pinakolin etwas mangelhaft ist, und dies ist auch der Grund gewesen, warum ich es für nicht überflüssig hielt, ihre Versuche zu wiederholen.

Barbaglia und Gucci fanden, dass bei der trockenen Destillation des entwässerten reinen Calciumisobutyrats neben einer von etwas gelöster Isobuttersäure sauer reagirenden wässerigen Flüssigkeit als Hauptproduct ein öliges obenauf schwimmendes, fluorescentes, rothbraun gefärbtes Destillat entstehe, dessen Gewicht circa ein Drittheil des angewandten Salzes betrage. Nach entsprechender Reinigung isolirten sie aus der öligen Partie durch Ausfractionirung Isobutylaldehyd, Pinakolin, Diisopropylketon, welches sich als Hauptproduct gebildet und etwa den dritten Theil des ganzen Rohproductes ausmacht, und eine auf die Formel $C_7H_{12}O$ stimmende ungesättigte Verbindung.

Im Ganzen und Grossen fand ich ihre Angaben bestätigt; nur bezüglich des für mich gerade wichtigsten Körpers, des Pinakolins, gelangte ich leider zu einem anderen Resultate. Die genannten Herren führen für ihr »Pinakolin« allerdings den

[1] Schindler, Monatshefte, XIII, S. 647.

passenden Siedepunkt 105—106° C. und die Elementaranalyse an und erwähnen überdies, dass ihr Körper keine alkoholischen Eigenschaften besitze und sich mit Natriumbisulfit nicht verbinde. Aber ausser dem Siedepunkte sind die Angaben wenig beweisend, weil sie ebenso gut auf ein anderes C_6-Monoketon passen. Eine weitere chemische Reaction, die in diesem Falle ungleich beweiskräftiger ist, waren sie allerdings, da zur Zeit der Veröffentlichung ihrer Arbeit eine solche nicht bekannt war, ausser Stande zu Rathe zu ziehen. Seither habe ich aber das Pinakolin in guter Ausbeute in Trimethylbrenztraubensäure und diese in das entsprechende Phenylhydrazon überzuführen vermocht, so dass wir gegenwärtig in der Darstellung der letzteren für das Pinakolin eine äusserst charakteristische Identitätsreaction besitzen, auch kleine Mengen des Pinakolins in Gemischen nachzuweisen.

Die trockene Destillation des Calciumisobutyrats, von dessen Reinheit ich mich vorerst überzeugte, nahm ich in dünnwandigen, kupfernen Röhren vor, die sich nach meinen wiederholten Erfahrungen hiezu vorzüglich eignen. Mit dem im Wasserbade entwässerten Salze wurde in dünner Schichte ein Kupferrohr gefüllt und im Verbrennungsofen erwärmt; ich vermied auf diese Art eine zu weit gehende Zersetzung und das Auftreten grösserer Mengen gasförmiger, nicht condensirbarer Producte. Erst gegen Ende der Reaction wurde das Kupferrohr zur Rothgluth erhitzt.

Das braune, ölige Destillat habe ich einigemal mit Wasser gewaschen, hierauf mit Chlorcalcium entwässert. Nach Ausfractionirung des Isobutylaldehyds wurde der ganze Rest, da er sauer reagirte, mit verdünnter Natriumcarbonatlösung am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der sauren Reaction im Wasserbade erhitzt. Nach der mittelst Scheidetrichters vorgenommenen Trennung von der wässerigen Schichte ist das Öl abermals mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet worden.

Die wiederholte Ausfractionirung förderte schliesslich ein zwischen 93—94°, ferner ein zwischen 114—116° C. siedendes Öl; die weitere Partie siedete zwischen 124—126° C., was auf das Diisopropylketon hindeutet; noch eine weitere Fraction,

mit dem Siedepunkte circa 150°, die ich nur in ganz geringer Menge isoliren konnte, addirt in essigsaurer Lösung Brom, so dass ich berechtigt zu sein glaube, selbe als eine ungesättigte Verbindung anzusprechen. Endlich hinterblieb eine ganz kleine Menge einer dicken, dunkelgefärbten Flüssigkeit, die ich nicht weiter untersuchte.

Die zwischen 93—94° C. siedende Fraction gab ein bei 153° C. siedendes Oxim und dürfte daher als Methylisopropylketon zu identificiren sein.

Auffallend ist es, dass die Fraction 100 – 110° sich während der Ausfractionirung beständig verminderte; das Thermometer kam nicht zur Ruhe, und es war unmöglich, eine einheitliche Fraction zu isoliren.

Im Gegensatze zu Barbaglia und Gucci fand ich demnach kein Pinakolin vor, dafür aber neben Methylisopropylketon ein zwischen 114—116° C. (uncorr.) constant siedendes Öl, dessen Ausbeute sogar den fünften Theil des Rohdestillates betrug. Diese Fraction riecht eigenthümlich pfeffermünzartig an Methylisopropylketon, nicht aber im geringsten an Pinakolin erinnernd; sie besitzt keine alkoholischen Eigenschaften. Mit concentrirter Natriumbisulfitlösung geschüttelt, löste sie sich unter Erwärmung auf; aber selbst nach längerer Zeit — unter öfterem Umschütteln — erfolgte keine feste, krystallinische Abscheidung. Die Elementaranalyse und die Dampfbestimmung führten zu der Molecularformel $C_6H_{12}O$, einer Grösse, die einer Isomeren des Pinakolins entspricht. Die Elementaranalyse ergab:

0·3248 *g* Substanz lieferten 0·854 *g* CO_2 und 0·353 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O$
C	71·7	72·0
H	12·07	12·0

Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer (im Anilindampfe) erhielt ich folgende Werthe:

0·1121 *g* Substanz verdrängten 29·1 *cm*³ feuchter Luft (Barometerstand 737·4 *mm*, Temperatur 21·5° C.).

Hieraus ergibt sich:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O$
Moleculargewicht	98·6	100

Zur weiteren Charakterisirung habe ich die Fraction 114° bis 116° C. mit alkalischem Kaliumpermanganat oxydirt. Die Oxydationsmethode mit Chromsäure ist freilich seit Popoff's Arbeiten zur Constitutionslösung der Ketone herangezogen worden; ich bin aber durch eine Reihe einschlägiger Arbeiten, die ich später zu veröffentlichen gedenke, zu der Überzeugung gelangt, dass sich für diesen Zweck das alkalische Kaliumpermanganat besser eigne.

5 *g* der Substanz wurden genau in der in den Monatsheften, X, S. 771 angegebenen Weise oxydirt. Der vom Äther befreite Auszug der Säuren reagirte nicht mit Phenylhydrazinacetat und schied in der Kälte Krystalle ab. Die Mutterlauge besass einen deutlichen Isobuttersäuregeruch.

Die abgepressten, aus Wasser einigemal umkrystallisirten Nadeln erwiesen sich als reine Oxalsäure.

0·1525 *g* bis zur Gewichtsconstanz bei 100° C. getrockneter Substanz verbrauchten in schwefelsaurer Lösung 33·9 *cm*³ einer Kaliumpermanganatlösung (Titer 0·00316 *g*), entsprechend 0·1526 *g* Oxalsäure.

Die flüssig gebliebene Partie lässt sich durch Destillation mit Wasserdämpfen von Oxalsäure befreien. Das gewonnene saure Destillat wurde mit titrirter Kalilauge genau neutralisirt und hierauf mit der Hälfte der zur Bindung der Kalilauge nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt und mit Äther erschöpft. Nach abermaligem Versetzen des wässerigen Rückstandes mit zureichender Menge Schwefelsäure und Behandlung mit Äther liess sich noch eine weitere Säurefraction isoliren. Beide Säurefractionen habe ich mittelst Silberoxyd in Silbersalze verwandelt und letztere analysirt.

I. Fraction (schwächere Säure): 0·3097 *g* Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0·1715 *g* metallisches Silber.

II. Fraction (stärkere Säure): 0·2494 *g* des trockenen Silbersalzes wogen nach dem Glühen nur noch 0·1394 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_9AgO_2$
	I.	II.	
Ag	55·3	55·91	55·3

Die Oxydation führte demnach zur Bildung von Oxalsäure und wesentlich Isobuttersäure. Letztere wurde noch weiter identificirt: Die beiden vorerwähnten Säurefractionen in die entsprechenden Kalksalze übergeführt, gaben wässerige Lösungen, die, in der entsprechenden Concentration erhitzt, sich nicht trübten.

Das Oxydationsergebniss beweist, dass die Fraction 114° bis 116° C. ein Keton ist.

Von den sechs structurtheoretisch möglichen Hexanonen sind alle bereits dargestellt worden. Bei Identificirung des in Rede stehenden Ketons kommen aber nur zwei Isomere in Betracht: das Methylisobutylketon und Äthylisopropylketon. Das Methylisobutylketon siedet nach Frankland und Duppa[1] bei 114°, nach Wagner[2] bei 115·5° C. und soll sich mit $NaHSO_3$ verbinden. Für das Äthylisopropylketon gibt zwar Pawlow[3] einen Siedepunkt 117—119°; Wagner[4] berichtet aber, dass der Körper bei 113·8—114° C. siedet; die Natriumbisulfitverbindung gelang nicht.

Die specifischen Gewichte der beiden Ketone werden in der Literatur von den einzelnen Beobachtern immerhin so abweichend angeführt — es liegt das in der Natur der Sache — so dass ich auf diesem Wege zu einem brauchbaren Resultate zu gelangen verzichten musste; die Unterschiede des specifischen Gewichtes der bekannten Hexanone sind überdies zu gering. Weitere Identificirungsconstanten fehlen. Ob mein Keton

[1] Annalen, *145*, S. 82.

[2] Journal der russischen chemischen Gesellschaft, *16*, S. 703; cf. Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, I. Bd.

[3] Ibid. *8*, S. 242.

[4] Ibid. *16*, S. 697.

mithin Methylisobutylketon oder Äthylisopropylketon ist, kann ich endgiltig nicht beantworten; für die Annahme des letzteren sprechen indess einige Thatsachen, die mir wichtig genug zu sein scheinen.

Nach den Untersuchungen von W. Oechsner[1] bilden sich bei der trockenen Destillation des normalen Calciumbutyrats Methylpropylketon, Äthylpropylketon und Dipropylketon; es ist nicht zu gewagt, für das Isobutyrat die Bildung der analogen Isopropylverbindungen vorauszusetzen, umsomehr, als diese Analogie bezüglich zweier Producte, des Methylisopropyl- und des Diisopropylketons, ohnehin experimentell erwiesen ist. Ferner lassen sich auch die Oxydationsproducte ungezwungener aus dem Äthylisopropylketon erklären. Die Oxydation des Methylisobutylketons hätte zu Isovaleriansäure, deren Bildung auch Wagner constatirte, führen können. Gemäss der vormitgetheilten Analyse der Silbersalze hat sich aber bei der Oxydation der Fraction 114—116° keine mehr als vier Kohlenstoffatome im Molekül enthaltende Säure gebildet. Das Äthylisopropylketon kann von vornherein keine Valeriansäure bei der Oxydation liefern. Endlich wäre noch zu berücksichtigen, dass mir die Darstellung der Bisulfitverbindung nicht gelang.

Ich habe nur noch den positiven Beweis für die Abwesenheit von Pinakolin, das sich nach Barbaglia und Gucci bilden solle, zu führen.

Der bei der Ausfractionirung sich ergebende, zwischen 100—110° C. siedende Antheil, der, wie ich schon erörterte, durchaus nicht einheitlich aussah, hätte naturgemäss das etwa entstandene Pinakolin enthalten müssen. Derselbe wurde in gleicher Weise wie die Fraction 114—116° C. mit alkalischem Kaliumpermanganat oxydirt und weiter verarbeitet. Die ätherische, die sauren Producte der Oxydation enthaltende Ausschüttelung gab nach Abdestillirung des Äthers mit Phenylhydrazinacetat keinen Niederschlag.

Als ich behufs einwandfreier Beweisführung das Gemisch von 2·49 *g* der Fraction 100—110° C. und 0·42 *g* des aus

[1] Berliner Berichte, *8*, S. 1195.

Pinakon gewonnenen Pinakolins in derselben Art (9·3 *g* $KMnO_4$, 3·0 *g* NaOH) oxydirte, erhielt ich ein saures Product, das mit Phenylhydrazinacetat einen nicht zu geringen, gelben Niederschlag gab, der nach Umkrystallisirung aus verdünntem Alkohol durch die charakteristischen, langen, bei 157—158° C. schmelzenden Nadeln als Phenylhydrazon-Trimethylbrenztraubensäure sich identificiren liess. Es ist hiemit erwiesen, dass sich auf diese Weise sogar geringe Mengen des Pinakolins in Gemengen mit anderen Ketonen hätten nachweisen lassen müssen, dass mithin bei der trockenen Destillation des Calciumisobutyrats das Pinakolin sich überhaupt nicht gebildet hat.

Barbaglia und Gucci berichten über die Details ihrer Operationen nicht. Ich habe das Calciumisobutyrat auch aus gläsernen und eisernen Röhren destillirt, aber niemals die Bildung des Pinakolins beobachtet. Aus den eingangs skizzirten theoretischen Gründen wäre interessant zu erfahren, ob überhaupt nicht oder unter welchen Bedingungen nur die Bildung des Pinakolins erfolge. Bezügliche Controlarbeiten von anderer Seite sind daher wünschenswerth.

XX. SITZUNG VOM 17. OCTOBER 1895.

Der Vorsitzende begrüsst das anwesende Mitglied Herrn Regierungsrath Prof. E. Mach, der nun durch seine Berufung nach Wien an den akademischen Sitzungen theilzunehmen in der Lage ist.

Das k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium »Marine-Section« theilt ein Telegramm des Commandos S. M. Schiffes »Pola« mit, laut welchem letzteres mit der wissenschaftlichen Expedition ins Rothe Meer am 15. d. M. Vormittag wohlerhalten in Port Said eingelaufen ist.

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter der kaiserl. Akademie übermittelt ein Exemplar der Regierungsvorlage des Staatsvoranschlages für das Jahr 1895, betreffend Capitel IX »Ministerium für Cultus und Unterricht«, ferner ein Exemplar des Allerhöchst sanctionirten Finanzgesetzes vom 27. Juli 1895.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Elisabeth-Gymnasium im V. Bezirk in Wien, übersendet folgende vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (12. Fortsetzung).

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung: »Über den Bau der Chorda dorsalis des *Amphioxus lanceolatus*.«

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Engelhardt B. de, Observations astronomiques, faites dans son Observatoire à Dresde. IIIème Partie. Dresden, 1895; 8^{0}.

Haeckel E., Systematische Phylogenie der Wirbelthiere *(Vertebrata)*. III. Theil des Entwurfes einer systematischen Phylogenie. Berlin, 1895, 8°.

Jahrbuch der organischen Chemie, herausgegeben von Gaetano Minunni (Palermo). Erster Jahrgang, 1893. Mit einem Vorwort von Ernst v. Meyer (Dresden). Leipzig, 1896; 8°.

Reber J., des Johann Amos Comenius Entwurf der nach dem göttlichen Lichte umgestalteten Naturkunde und dessen beide physikalischen Abhandlungen: »Untersuchungen über die Natur der Wärme und der Kälte« und »Descartes mit seiner Naturphilosophie von den Mechanikern gestürzt.« Giessen, 1895; 8°.

XXI. SITZUNG VOM 24. OCTOBER 1895.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Das k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium »Marine-Section« theilt ein Telegramm des Commandos S. M. Schiffes »Pola« mit, laut welchem letzteres mit der wissenschaftlichen Expedition ins Rothe Meer am 18. d. M. Nachmittag wohlbehalten in Suez eingelaufen ist.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus: Herr Prof. C. Weierstrass in Berlin für seine Wahl zum Ehrenmitgliede — und Herr Director H. Seeliger in München für seine Wahl zum correspondirenden Mitgliede dieser Classe im Auslande.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach legt eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Dr. Josef Ritter v. Geitler vor, betitelt: »Schwingungsvorgang in complicirten Erregern Hertz'scher Wellen«. (II. Mittheilung.)

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung der Herren Regierungsrath Dr. J. M. Eder und E. Valenta in Wien: »Über das rothe Spectrum des Argons«.

Ferner legt Herr Hofrath v. Lang eine Arbeit vor, betitelt: »Interferenzversuch mit elektrischen Wellen«.

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitäts-Sternwarte in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Untersuchungen über die Grösse und Helligkeit der Kometen und ihrer Schweife. I. Die Kometen bis zum Jahre 1760.«

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung von Eduard Mazelle, Adjunct am k. k. astronom.-meteorolog. Observatorium in Triest, betitelt: »Beitrag zur Bestimmung des täglichen Ganges der Veränderlichkeit der Lufttemperatur.«

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XXII. SITZUNG VOM 7. NOVEMBER 1895.

Erschienen sind Heft VII (Juli 1895), Abtheilung II. a. des 104. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft IX (November 1895) des 16. Bandes der Monatshefte für Chemie.

Das k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium »Marine-Section« theilt ein Telegramm des Commandos S. M. Schiffes »Pola« mit, laut welchem letzteres mit der wissenschaftlichen Expedition ins Rothe Meer am 2. d. M. Nachmittag wohlbehalten in Djeddah eingelaufen ist.

Sir Archibald Geikie in London spricht den Dank aus für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Der Secretär legt eine Abhandlung von Dr. Wilhelm Sigmund in Prag: »Über die Einwirkung des Ozons auf die Pflanze« vor.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Universitäts-Laboratorium von Herrn Dr. J. Herzig ausgeführte Arbeit: »Über Haematoxylin und Brasilin« (III. Abhandlung).

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung der Herren Regierungsrath Dr. J. M. Eder und E. Valenta in Wien: »Über die Spectren von Kupfer, Silber und Gold«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Albert Ier, Prince Souverain de Monaco, Résultats des Campagnes Scientifiques accomplies sur Son Yacht »l'Hirondelle«. Publiés sous la direction avec le concours du Baron Jules de Guerne, chargé des Travaux zoologiques à bord. Fascicule VIII. Zoanthaires provenant des campagnes du Yacht »l'Hirondelle« (Golfe de Gascogne, Açores, Terre-Neuve) (avec deux planches) par E. Jourdan. — Fascicule IX. Contribution à l'étude des Céphalopodes de l'Atlantique Nord (avec six planches) par L. Joubin. Imprimerie de Monaco, 1895; Folio.

Über Haematoxylin und Brasilin

(III. Abhandlung)

von

Dr. **J. Herzig.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einigen Jahren habe ich das Studium des Brasilins und Haematoxylins[1] begonnen und konnte nachweisen, dass beim Alkyliren dieser Verbindungen dieselben Verhältnisse sich constatiren lassen, wie sie andere Forscher und ich bei den Xanthonderivaten beobachten konnten. Brasilin mit vier Hydroxylgruppen liefert ein Trialkylderivat, welches, in Kaliumhydroxyd unlöslich, sich leicht acetyliren und nur sehr schwierig alkyliren lässt. Beim Haematoxylin, welches fünf Hydroxylgruppen besitzt, erhält man ein Tetraalkylderivat, welches ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das Trialkylbrasilin. Ich habe aus diesen Thatsachen den Schluss gezogen, dass »man in Zukunft, mit voller Berücksichtigung aller etwa auftretenden Verschiedenheiten, doch den Umstand beim Studium des Haematoxylins und Brasilins stets im Auge wird behalten müssen, dass man es hier wahrscheinlich mit Körpern zu thun hat, die dem Xanthon und Fluoran ähnlich constituirt sind«.

Seitdem hat sich die Sachlage in vielfacher Beziehung geändert, so dass die damals mit einer gewissen Reserve betonte Analogie sich jetzt als sehr unsicher erweist.

Es sind fürs erste Thatsachen bekannt worden, die es wahrscheinlich machen, dass die merkwürdige Gesetzmässig-

---

[1] Monatshefte für Chemie, XIV, S. 76, XV, S. 139.

keit bei der Alkylirung ein viel grösseres Gebiet von Verbindungen beherrscht, als man es bisher anzunehmen berechtigt war.[1]

Weiterhin konnte ich constatiren, dass die Erscheinungen, die beim Alkyliren auftreten, zwar äusserlich in beiden Fällen ähnlich sind, dass sie aber, was die inneren Ursachen betrifft, sich von einander, wie weiter unten gezeigt werden soll, wesentlich unterscheiden.

Schliesslich habe ich beim Haematoxylin und Brasilin mich überzeugen können, dass die beiden Körperclassen (Xanthon- und Haematoxylingruppe) sich in Allem und Jedem von einander unterscheiden, so dass es, von dem früher Gesagten ganz abgesehen, voreilig wäre, den Vorgang bei der Alkylirung als Anlass zu nehmen, um in beiden Fällen nach einer ähnlichen Constitution zu suchen.

Das Studium des Haematoxylins und Brasilins ist schon von sehr vielen Forschern in Angriff genommen worden, ohne dass die Erkenntniss der näheren Zusammensetzung derselben wesentlich gefördert worden wäre. Trotz des vielen vorliegenden Materiales kann man, von der ziemlich gut fundirten Formel abgesehen, sich nur über die Anzahl der in den Verbindungen vorhandenen Hydroxylgruppen aussprechen. Haematoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, enthält fünf Hydroxyle; Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, deren vier. Über die Natur des sechsten, respective fünften Sauerstoffatoms lassen sich nur Vermuthungen aussprechen, die aber noch jeder sicheren Grundlage entbehren.

Eine weitere, mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit constatirte Thatsache ist die, dass im Haematoxylin und Brasilin zwei Benzolkerne präformirt sind. Eine andere ungezwungene Deutung lässt die von R. Meyer[2] und von Schulz und Erdmann[3] gemachte Beobachtung, dass man bei der trockenen Destillation des Haematoxylins Pyrogallol und Resorcin erhält, nicht zu, namentlich wenn man berücksichtigt, dass das Brasilin bei derselben Reaction nur Resorcin liefert.

---

[1] Berl. Ber. *27*, 2119. Siehe auch: Jahrbuch der Chemie von R. Meyer, IV. Jahrg., S. 215.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellsch., XII, 1393.

[3] Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 216, S. 234.

Diesen beiden für die Aufklärung der Constitution verwerthbaren Thatsachen kann sich jetzt als dritte die Beobachtung anreihen, dass im Brasilin, respective Haematoxylin sich vier Wasserstoffatome wegoxydiren lassen, ohne dass sich sonst die Functionen der Sauerstoffatome irgendwie ändern, bis auf eine Reaction, auf die ich noch zu sprechen kommen werde. Tetramethylmonoacetylhaematoxylin liefert Tetramethylmonoacetyldehydrohaematoxylin und ebenso liefert das Acetylmethylbrasilin ein entsprechendes Dehydroderivat. Stellt man aus dieser Substanz durch Verseifung das Tetramethyldehydrohaematoxylin dar, so zeigt es sich, dass sich der Körper in einem nicht unwesentlichen Punkte vom Tetramethylhaematoxylin unterscheidet. Während letzteres, wie bekannt, in Kaliumhydroxyd unlöslich ist und sich auch nur sehr schwer weiter alkyliren lässt, ist diese Eigenschaft beim Dehydroderivat nicht mehr zu constatiren.

Die fünfte Hydroxylgruppe functionirt hier ausgesprochen phenolisch. Der Körper ist in Kali löslich und lässt sich mit der grössten Leichtigkeit weiter alkyliren. Die Function der Hydroxylgruppe muss also hier nicht wie in der Xanthonreihe nur von der Stellung[1] derselben abhängen; es scheint vielmehr, dass das Verhalten sich dadurch ändert, dass der hydrirte in

[1] Wenn ich hier von der Stellung spreche, so soll damit nicht documentirt werden, dass ich meine Art, die Verhältnisse bei den Xanthonderivaten durch Umlagerung zu erklären, aufgegeben habe. Auf die Sache selbst kann ich hier nicht eingehen und muss ich diesbezüglich auf das seinerzeit Gesagte (Monatshefte, XII, S. 168) hier verweisen. Ich möchte nur bemerken, dass meine Erklärung mir noch jetzt viel plausibler erscheint, als die Function der Hydroxylgruppe nur von der Stellung ohne jede Umlagerung abhängig zu machen. Allerdings habe ich für diese Umlagerung keinen directen Beweis zu erbringen vermocht, aber anderseits liegt gar nichts vor, was dagegen sprechen würde. Experimentelle Thatsachen liegen also weder für noch gegen diese hypothetische Erklärung vor, und es ist also vorläufig nur eine Frage des persönlichen Bedürfnisses, ob man sich als Grund dieser merkwürdigen Erscheinung nur die Stellung der Hydroxylgruppe anzunehmen begnügt oder aber die Stellung und die subsequente Umlagerung dazu heranzieht. Wie man sich aber auch die Sache erklären mag, so bleibt doch der hervorgehobene sehr wichtige Unterschied zwischen den Xanthonderivaten und dem Haematoxylin und Brasilin bestehen.

einen nicht hydrirten Kern und demzufolge die alkoholische Hydroxylgruppe in eine phenolische übergeht.

Ich will von den vielen Beispielen bei den aromatischen Hydroderivaten, wie Quercit, Inosit u. s. w., absehen und nur den Fall erwähnen, der mit dem hier beschriebenen am ehesten verglichen werden könnte. Es sind dies die Beobachtungen Bamberger's bei den Tetrahydronaphtolen. Das aromatisch hydrirte Derivat ist ein Phenol, löst sich in Kalilauge, während das aliphatisch hydrirte sich wie ein Alkohol verhält und demgemäss in Kaliumhydroxyd unlöslich ist.

Es soll dies aber vorläufig nur ein Beispiel sein und namentlich soll damit durchaus nichts über die Art der Condensation der beiden aromatischen Kerne ausgesagt werden. Das experimentelle Material liegt überhaupt noch nicht derart klar vor, dass man ganz bestimmte Ansichten äussern könnte. Wollte man schon jetzt zwei Benzolkerne im Haematoxylin annehmen, von denen der eine tetrahydrirt wäre, so müsste man consequenterweise in dem hydrirten Kerne nur eine Hydroxylgruppe voraussetzen, und da müsste dann sofort die Frage ventilirt werden, wie man sich das Auftreten des Resorcins neben Pyrogallol bei der trockenen Destillation erklären soll. Es lassen sich wohl Erklärungen finden, die beiden Beobachtungen gerecht werden, allein die Frage ist noch nicht spruchreif und es ist daher besser, die Discussion darüber auf einen späteren Zeitpunkt zu verschieben.

Oxydation des Acetylmethylhaematoxylins.

Acetylmethylhaematoxylin wird in Eisessig gelöst und mit der Hälfte seines Gewichtes an Chromsäure, in Eisessig gelöst, versetzt. Die Lösung nimmt bei Zusatz der ersten Tropfen Chromsäure eine violette Färbung an, geht dann beim weiteren Hinzufügen und Erwärmen am Wasserbad in ein schmutziges Gelbbraun über und wird schliesslich nach einer Stunde rein grün. Dabei entwickelt sich fast gar keine Kohlensäure. Lässt man die Lösung erkalten und verdünnt sie mit viel Wasser, so scheidet sich anscheinend die unzersetzte Substanz in Form weisser bis grauer Nadeln ab. Das sich ausscheidende Acetylderivat unterscheidet sich aber vom Acetylmethylhaematoxylin

dadurch, dass es, mit Kaliumhydroxyd verseift, sich in Alkali vollkommen löst. Das Verseifungsproduct wurde aus der alkalischen Flüssigkeit mit Kohlensäure ausgefällt, in Äther aufgenommen und der Äther abdestillirt. Es hinterbleibt ein Rückstand, der sich in zwei Theile trennen liess. Wenn man ihn nämlich mit Alkohol anrührt, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der in Alkohol nicht leicht löslich ist, während die Laugen einen Körper enthalten, der bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Der in Alkohol schwer lösliche Körper konnte nicht absolut rein erhalten werden, weil er sich an der Luft immer wieder verändert. Trotzdem wurde derselbe, nachdem er den constanten Schmelzpunkt 202—206° erlangt hatte, analysirt. Die Zahlen machen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, doch geben sie uns im Verein mit den weiter unten analysirten absolut reinen Derivaten dieses Körpers ein klares Bild über die Zusammensetzung der Substanz.

Die Analyse ergab folgende Daten:

I. 0·2200 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5403 *g* Kohlensäure und 0·1053 *g* Wasser.

II. 0·2834 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6992 *g* Kohlensäure und 0·1333 *g* Wasser.

III. 0·4005 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·0257 *g* Jodsilber nach Zeisel.

IV. 0·3472 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·9023 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C	66·99	67·29	—	—
H	5·32	5·22	—	—
CH_3O.....	—	—	33·78	34·29

Wie weiter unten aus der Zusammenstellung ersichtlich sein wird, entsprechen diese Zahlen am besten der Zusammensetzung eines

Tetramethyldehydrohaematoxylins

von der Formel $C_{16}H_5O(OCH_3)_4(OH)$.

Dieser Körper löst sich in wässerigen Alkalien und lässt sich leicht mit Kaliumhydroxyd und Jodmethyl weiter zu

Pentamethyldehydrohaematoxylin

methyliren.

Dieses Derivat ist nicht mehr zersetzlich und lässt sich in Folge dessen vollkommen rein darstellen. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in Form schöner, weisser Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 160—163° aus.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Daten:

I. 0·2545 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6353 *g* Kohlensäure und 0·1240 *g* Wasser.

II. 0·2883 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7218 *g* Kohlensäure und 0·1416 *g* Wasser.

III. 0·3205 *g* Substanz gaben 1·0102 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	68·09	68·28	—
H	5·42	5·45	—
CH_3O	—	—	41·57

Im analysenreinen Zustande zeigte die Substanz in alkoholischer Lösung eine deutliche, grünlichblaue Fluorescenz. Ich halte es jedoch nicht für unmöglich, dass die Fluorescenz von einer minimalen Verunreinigung herrührt, weil die Laugen sehr stark fluoresciren.

Der oben angegebene Schmelzpunkt 160—163° stimmt nahezu überein mit dem des Pentamethylhaematoxylins. Derlei Übereinstimmungen dürfen hier nicht Wunder nehmen. Ich erinnere daran, dass beispielsweise das Trimethylbrasilin, das Tetramethylbrasilin und das Tetramethylhaematoxylin fast bei derselben Temperatur schmelzen.

Das Pentamethyldehydrohaematoxylin addirt, wie ich mich überzeugen konnte, in Eisessig gelöst, kein Brom. Schon bei einer Gewichtszunahme von 14·2% Brom war Rauchen wahrnehmbar und in der mit Wasser versetzten Lösung war eine deutliche Reaction auf Bromwasserstoff zu constatiren.

Einer Addition von zwei Atomen Brom würden 43·5% entsprechen.

Das Dehydrotetramethylhaematoxylin wurde in gewöhnlicher Weise, mit Anhydrid und Natriumacetat, in das

Tetramethoxylmonoacetyldehydrohaematoxylin

übergeführt. Dasselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in Form weisser, schöner Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt 190—192° besitzen.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende analytische Daten:

I. 0·2575 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·6276 *g* Kohlensäure und 0·1165 *g* Wasser.

II. 0·4200 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·9794 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	66·46	—
H	5·00	—
CH_3O	—	30·85

Auch hier zeigte die Substanz im reinsten Zustande in Lösung noch immer eine deutliche blaue Fluorescenz.

Inwieweit die gefundenen Zahlen für die oben erwähnte Zusammensetzung beweisen, möge folgende Tabelle zeigen.

Pentamethyldehydrohaematoxylin.

	Gefunden	Berechnet		
		$C_{16}H_5O(OCH_3)_5$	$C_{16}H_7O(OCH_3)_5$	$C_{16}H_9O(OCH_3)_5$
C	68·19	68·47	68·10	67·74
H	**5·44**	**5·43**	**5·94**	**6·45**
CH_3O	41·57	42·12	41·88	41·66

Tetramethylmonoacetyldehydrohaematoxylin.

	Gefunden	Berechnet		
		$C_{16}H_5O(OCH_3)_4(OC_2H_3O)$	$C_{16}H_7O(OCH_3)_4(OC_2H_3O)$	$C_{16}H_9O(OCH_3)_4(OC_2H_3O)$
C	66·46	66·67	66·33	66·00
H	**5·00**	**5·00**	**5·52**	**6·00**
CH_3O ..	30·85	31·31	31·15	31·00

Tetramethyldehydrohaematoxylin.

	Gefunden	Berechnet		
		$C_{16}H_5O(OCH_3)_4OH$	$C_{16}H_7O(OCH_3)_4OH$	$C_{16}H_9O(OCH_3)_4OH$
C	67·14	67·79	67·42	67·06
H	**5·27**	**5·08**	**5·61**	**6·14**
CH_3O.....	34·03	35·03	34·83	34·63

Aus dieser Zusammenstellung kann man, wie ich glaube, ganz deutlich ersehen, dass wohl sicher hier Verbindungen vorliegen, welche um vier Wasserstoffatome weniger enthalten, als die entsprechenden Haematoxylinderivate. Um aber das Beweismaterial übersichtlicher zu gestalten, will ich vorläufig die Nebenproducte beim Haematoxylin übergehen und mich sofort dem Dehydrobrasilin zuwenden.

Oxydation des Acetylmethylbrasilins.

Diese Oxydation geht genau so vor sich, wie beim entsprechenden Haematoxylinderivat, nur mit dem Unterschiede, dass die Färbung beim Beginne nicht violett, sondern roth ist. Überhaupt entsprechen diese Färbungen ganz denjenigen der Auflösung des Haematoxylins und Brasilins in Alkalien.

Die Reinigung und Darstellung der Dehydroverbindungen geschieht beim Brasilin genau so wie beim Haematoxylin. Auch hier sind die Producte in Kali löslich und lassen sich in einen krystallisirenden und syrupösen Theil trennen.

Das krystallisirte Trimethyldehydrobrasilin war noch zersetzlicher als das entsprechende Haematoxylinderivat und habe ich auf die Reindarstellung und Analyse dieser Verbindung in Folge dessen verzichtet. Hingegen wurde diese Substanz auf gewöhnliche Weise weiter methylirt und acetylirt und das

Trimethylacetyldehydrobrasilin und das Tetramethyldehydrobrasilin rein dargestellt und analysirt.

Trimethylmonoacetyldehydrobrasilin.

Dieses Derivat ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen, flitternden Plättchen, welche den constanten Schmelzpunkt 174—176° besitzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgende Daten.

I. 0·2490 *g* Substanz gaben 0·6267 *g* Kohlensäure und 0·1123 *g* Wasser.
II. 0·3012 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·5800 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	68·63
H	5·01
CH_3O	25·45

Tetramethyldehydrobrasilin.

Die Reindarstellung dieser Verbindung ist viel schwieriger als die des Acetylproductes, weil dasselbe in allen Solventien leichter löslich ist. Auch konnte ich keinen Körper erhalten mit genügend constantem Schmelzpunkte. Da ich aus Gründen, die später auseinandergesetzt werden sollen, zur Vermuthung berechtigt war, dass hier zwei isomere Verbindungen vorliegen, habe ich eine Substanz analysirt, welche bei 136—139° vollkommen geschmolzen, doch erst bei 155° ganz klar wurde.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgende Daten:

I. 0·1885 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4910 *g* Kohlensäure und 0·0928 *g* Wasser.
II. 0·2209 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·6145 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	71·03
H	5·47
CH_3O	36·68

Die Übereinstimmung dieser Zahlen mit den theoretisch berechneten möge wieder durch folgende Zusammenstellung ersichtlich werden.

Acetyltrimethyldehydrobrasilin.

	Gefunden	Berechnet		
		$C_{16}H_5O(OCH_3)_3(OC_2H_3O)$	$C_{16}H_7O(OCH_3)_3(OC_2H_3O)$	$C_{16}H_9O(OCH_3)_3(OC_2H_3O)$
C	68·63	68·85	68·48	68·10
H	**5·01**	**4·92**	**5·43**	**5·94**
CH_3O	25·45	25·42	25·27	25·13

Tetramethyldehydrobrasilin.

	Gefunden	Berechnet		
		$C_{16}H_5O(CH_3O)_4$	$C_{16}H_7O(OCH_3)_4$	$C_{16}H_9O(CH_3O)_4$
C	71·03	71·00	70·58	70·17
H	**5·47**	**5·32**	**5·88**	**6·43**
CH_3O	36·68	36·68	36·47	36·25

Mit diesen Versuchen glaube ich nachgewiesen zu haben, dass sich im Brasilin und Haematoxylin vier Wasserstoffatome wegoxydiren lassen, ohne dass sich die Verbindung wesentlich ändert bis auf den Umstand, dass die früher bis zu einem gewissen Grade alkoholisch reagirende Hydroxylgruppe nunmehr wie jede andere phenolische Hydroxylgruppe sich verhält.

Es wurde schon oben erwähnt, dass neben dem krystallinischen Dehydrotetramethylhaematoxilin ein syrupöser Körper entsteht, der in keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Hingegen erhält man daraus durch weiteres Methyliren ein krystallinisches Derivat, welches analysirt, wieder die Zahlen des Pentamethyldehydrohaematoxylins liefert. Anscheinend liegt hier eine mit dem bereits beschriebenen Dehydroderivat isomere Verbindung vor. Allerdings kann ich das noch nicht mit Sicherheit behaupten, da die Verhältnisse ziemlich complicirt sind. Die Substanzen zeigen in mancher Beziehung grosse Verschiedenheit im Verhalten, in einigen

anderen Reactionen verhalten sie sich wieder ganz gleich. Es ist immerhin möglich, dass die Differenzen im Verhalten von einer kleinen Verunreinigung, welche dem Pentamethyldehydrohaematoxylin sehr hartnäckig anhaftet, herrührt. Thatsache ist, dass ich niemals aus dem nicht krystallisirten Theil einen Körper von den Eigenschaften des gewöhnlichen Pentamethyldehydrohaematoxylins erhalten habe trotz wiederholter sehr sorgfältiger Reinigung und obwohl anderseits das Pentamethyldehydrohaematoxylin aus dem krystallinischen Theil sich sehr leicht reinigen lässt.

Auch beim Brasilin sind Anzeichen für die Anwesenheit einer isomeren Verbindung vorhanden, insoferne als das Tetramethyldehydrobrasilin keinen constanten Schmelzpunkt besass und doch bei der Analyse ganz scharfe, mit den theoretisch berechneten Werthen übereinstimmende Zahlen liefert.

Ich habe diese Verhältnisse aus Mangel an Material nicht weiter verfolgt und ausserdem sind diese complicirten Relationen für uns momentan nicht von Belang, insolange unsere Erkenntniss in Bezug auf die Constitution dieser Verbindungen eine so mangelhafte ist. Diese sowie viele andere ähnliche Isomerien dieser Körperclasse, wie z. B. die isomeren Haemateïne und Brasileïne werden erst dann Wichtigkeit erlangen, wenn die Constitution des Brasilins und Haematoxylins vollkommen aufgeklärt sein wird.

Ausser den oben beschriebenen Verbindungen konnte keine andere Substanz bei der Oxydation nachgewiesen werden. Verwendet man mehr Chromsäure, so verschlechtert sich die Ausbeute an Dehydroderivaten, ohne dass man irgend ein anderes Oxydationsproduct nachweisen könnte. Die Substanz wird theilweise ganz oxydirt, theils entstehen schmierige Producte, die man nicht reinigen kann und die nur die Reinigung der Dehydrokörper erschweren.

Die Ausbeute an rohen Dehydroverbindungen ist 70—80% der Theorie. Bei der Reinigung der Körper geht aber sehr viel verloren, so dass ich von jeder der oben beschriebenen Verbindungen nur wenig zur Verfügung hatte. An ein weiteres

Studium dieser Substanzen konnte ich also vorerst nicht denken, zumal die Vorversuche zur weiteren Oxydation des Tetramethyldehydrohaematoxylins und zur Zersetzung des Pentamethyldehydrohaematoxylins mittelst alkoholischen Kalis im Rohr ein negatives Resultat ergaben. Trotzdem behalte ich mir Versuche in dieser Richtung vor und hoffe auch mit der Zeit eine bessere Reinigungsmethode der Dehydrokörper zu finden.

Ich muss es mir versagen, all die weiteren Versuche zur Aufklärung der Constitution des Haematoxylins und Brasilins, die ich unternommen habe, hier anzuführen, da alle kein positives Resultat ergeben haben. Diese zahlreichen negativen Ergebnisse haben aber eine bestimmte gemeinsame Charakteristik, die ich noch besprechen möchte. Die Versuche verlaufen nicht desshalb resultatlos, weil die Körper, Haematoxylin und Brasilin, nicht reactionsfähig sind. Im Gegentheil, die erwähnten Substanzen sind sehr labil, aber die Reactionen gehen alle nur bis zu einem gewissen Stadium und die dabei entstehenden Producte sind sehr stabil. Leider sind aber diese Derivate fast immer amorph und widerstanden bis jetzt jeder Reinigung. Trotzdem glaube ich behaupten zu können, dass diese Verbindungen einheitlich sind und dass sie, was die Constitution betrifft, dem Haematoxylin noch sehr nahe stehen müssen. Als Beispiel zur Illustrirung dieser Verhältnisse will ich die Kalischmelze wählen. Haematoxylin liefert schon in der ersten Minute der Schmelze eine schwarze Substanz, welche mit Ausnahme von den Alkalien fast in allen Solventien unlöslich ist. Diese Verbindung, zwei Tage lang mit der zehnfachen Menge Ätzkali bei 300—350° geschmolzen, hat sich nicht wesentlich verändert. Es scheinen alle diese Reactionen darauf hinzudeuten, dass die Muttersubstanz, sagen wir der Kohlenwasserstoff, der dem Haematoxylin entspricht, eine sehr stabile Verbindung sein muss. Da der Körper ausserdem aromatisch und hydrirt sein dürfte, so ist damit wenigstens ein Fingerzeig in Bezug auf die Methodik der Reactionen, die in Anwendung kommen sollen, gegeben. Alle Methoden, die ich bei den gelben Pflanzenfarbstoffen mit Erfolg angewendet habe, sind hier ohne

positives Resultat verlaufen und ich werde mich in Zukunft in der Richtung bewegen müssen, welche von Baeyer, Wallach und anderen Forschern bei der Untersuchung der aromatischen Hydroderivate eingeschlagen wurde.

Im Verlaufe dieser Publication habe ich wiederholt die Beobachtung von R. Meyer und Schulz und Erdmann zu erwähnen Gelegenheit gehabt, wonach bei der trockenen Destillation des Haematoxylins Pyrogallol und Resorcin entstehen würden. Wenn man die beiden Mittheilungen genauer durchliest, so sieht man, dass es durchaus nicht sichergestellt ist, ob nicht vielleicht anstatt des Resorcins ein Resorcinderivat auftritt. Bei der schon oft hervorgehobenen Wichtigkeit dieser Thatsachen gedenke ich den Versuch im Grossen zu wiederholen. Auch möchte ich mich selbst davon überzeugen, ob in der That beim Brasilin nur Resorcin nachzuweisen ist.

Schliesslich sehe ich mich mit Rücksicht auf die grossen Schwierigkeiten, die zu bewältigen sind, genöthigt, an die Herren Fachgenossen das Ersuchen zu richten, mir dieses Arbeitsgebiet noch einige Zeit zu überlassen.

XXIII. SITZUNG VOM 14. NOVEMBER 1895.

Erschienen ist Heft V—VII (Mai—Juli 1895), Abtheilung I, des 104. Bandes der Sitzungsberichte.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Höchster Siedepunkt und kritische Temperatur«.

Herr Prof. Dr. E. Richter in Graz erstattet einen vorläufigen Bericht über seine im Sommer l. J. mit Unterstützung der kaiserl. Akademie der Wissenschaften unternommene Reise nach Norwegen.

Der Secretär theilt mit, dass das in der Sitzung vom 17. März 1892 behufs Wahrung der Priorität vorgelegte versiegelte Schreiben des Prof. Dr. Richard Godeffroy in Wien, mit der Aufschrift: »Zur Constitution der Kohlenhydrate« nach erfolgtem Ableben des Einsenders von dessen Gattin Frau Adele Godeffroy zurückgezogen wurde.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Bern von den Herren St. v. Kostanecki und J. Tambor: »Über einen weiteren synthetischen Versuch in der Gentisinreihe«.

Über einen weiteren synthetischen Versuch in der Gentisinreihe

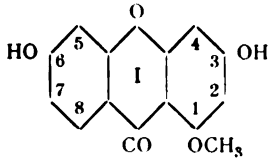
von

St. v. Kostanecki und **J. Tambor.**

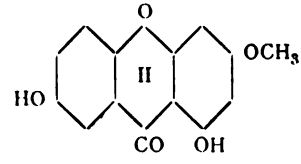
Aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Bern.

Wie wir vor $1^1/_2$ Jahren mitgetheilt haben,[1] bildet sich Gentisin, wenn man das durch Condensation von Hydrochinoncarbonsäure und Phloroglucin entstandene 1-, 3-, 7-Trioxyxanthon methylirt.

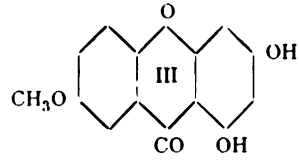
Die Constitution des Gentisins ergab sich indessen noch nicht mit voller Sicherheit aus der obigen Synthese. Von den drei theoretisch möglichen Gentisin-Formeln:



,



,



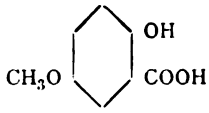
war allerdings die erste ausgeschlossen, da bei den Oxyxanthonen nach Dreher und dem Einen von uns[2] das in der

[1] Monatshefte für Chemie, *15*, 1.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *26*, 71.

Stellung 1 befindliche Hydroxyl unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht alkylirbar ist; die beiden anderen Formeln erschienen jedoch als gleichberechtigt.

Wir versuchten nun, da wir inzwischen eine bequeme Darstellungsweise für die Hydrochinonmonomethyläthercarbonsäure von der Constitution



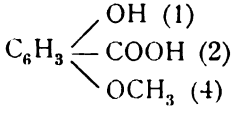
gefunden hatten, die Frage nach der wahren Formel des Gentisins auf synthetischem Wege zu lösen.

Durch Paarung dieser Säure mit Phloroglucin wäre nämlich die Bildung des 1-, 3-, 7-Trioxyxanthon-7-Methyläthers (Formel III) zu erwarten, dessen Vergleich mit dem natürlichen Gentisin die Entscheidung zwischen den beiden Formeln II und III liefern konnte.

Der Versuch ergab, wie weiter unten ausgeführt werden soll, ein zweideutiges Resultat, so dass die Constitutionsformel des Gentisins auch heute noch zu ermitteln bleibt. Immerhin besitzen die von uns gesammelten Erfahrungen nach einigen Richtungen ein gewisses Interesse, wesshalb wir sie in aller Kürze hier mittheilen.

Die

Hydrochinonmonomethyläthercarbonsäure
(Metamethoxysalicylsäure)



ist von Körner und Bertoni[1] durch Einwirkung von Kohlensäure auf Hydrochinonmonomethyläthernatrium und von Tiemann und Müller[2] bei der Oxydation von Acet-*m*-Methoxysalicylaldehyd erhalten worden.

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *14*, 848.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *14*, 1997.

Sie lässt sich leicht darstellen, wenn man Hydrochinoncarbonsäure (1 Mol.) mit 2 Molekülen Alkali und etwas mehr als 2 Molekülen Methyljodid am Rückflusskühler einige Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es wird hiebei nur das in der *m*-Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Hydroxyl methylirt, während diejenige Hydroxylgruppe, welche in der *o*-Stellung zum Carboxyl steht, intact bleibt, ganz ebenso, wie dies beim Alkyliren der β-Resorcylsäure der Fall ist.[1] Der nach dem Alkyliren eingedampfte Kolbeninhalt wird mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, filtrirt und die Säure mit Salzsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt sie sich von der etwa unangegriffenen, viel leichter löslichen Hydrochinoncarbonsäure befreien. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol erhält man sie in langen, weissen Nadeln, die bei 150° schmelzen und mit Eisenchlorid eine blaue Färbung geben.

0·2050 *g* Substanz lieferten 0·4330 *g* Kohlendioxyd und 0·0906 *g* Wasser.

0·2012 *g* Substanz lieferten 0·4244 *g* Kohlendioxyd und 0·0880 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
	I	II	
C	57·56	57·50	57·14%
H	4·90	4·82	4·76

[1] Tiemann und Parisius, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. *13*, 2354. Kostanecki und Tambor, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. *28*, 2308.

Ebenso leicht entsteht die Hydrochinonmonoäthyläthercarbonsäure, wenn man die Hydrochinoncarbonsäure mit Äthylbromid und Kalihydrat auf dem Wasserbade erhitzt. Sie krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 164°.

0·1710 *g* Substanz gaben 0·3737 *g* Kohlendioxyd und 0·0845 *g* Wasser.
0·2192 *g* Substanz gaben 0·4780 *g* Kohlendioxyd und 0·1122 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	59·59	59·47	59·34
H	5·43	5·68	5·49

Die Hydrochinonmonomethyläthercarbonsäure wurde nun mit Phloroglucin (in äquimolecularen Mengen) und mit der zur Lösung erforderlichen Menge Essigsäureanhydrid in kleinen Antheilen aus einer Retorte vorsichtig destillirt. Die Reaction geht hier bedeutend glatter von statten, als dies bei der Paarung von Hydrochinoncarbonsäure mit Phloroglucin der Fall ist.

Allmälig sammelt sich im Halse der Retorte ein gelblich gefärbtes, festes Sublimat, welches sich durch verdünnte Natronlauge in zwei Theile zerlegen lässt. Der in grösserer Menge entstandene, alkaliunlösliche Theil war intensiv gefärbt und stellte das Natriumsalz einer Verbindung vor, die durch Übergiessen des Salzes mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt werden konnte. Dieselbe wurde aus viel Alkohol oder besser aus Eisessig umkrystallisirt. Wir erhielten so gelblich gefärbte, breite Nadeln vom Schmelzpunkt 167°, deren Analyse Zahlen ergab, die scharf auf die Formel eines Trioxyxanthondimethyläthers stimmen.

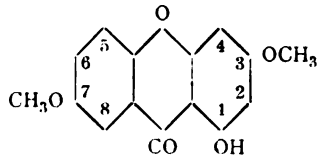
0·2054 *g* Substanz lieferten 0·4969 *g* Kohlendioxyd und 0·0862 *g* Wasser.

0·1997 *g* Substanz lieferten 0·4838 *g* Kohlendioxyd und 0·0844 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{12}O_5$
	I	II	
C	65·97	66·07	66·17
H	4·66	4·66	4·41

Wenn auch die Eigenschaften dieses Körpers keinen Zweifel übrig liessen, dass hier der von Schmidt und dem Einen von uns[1] beschriebene Gentisinmonomethyläther (1-, 3-, 7-Trioxyxanthon-3-, 7-Dimethyläther)



[1] Monatshefte für Chemie, *12*, 318.

vorlag, so haben wir doch behufs ganz sicherer Identificirung noch seine Acetylverbindung dargestellt und auch bei diesem Derivate vollständige Übereinstimmung mit dem früheren Präparate festgestellt.

Unverhofft sind wir somit zu einer relativ leichten synthetischen Gewinnung des 1-, 3-, 7-Trioxyxanthon-3-, 7-Dimethyläthers gelangt, die mit unseren früheren Arbeiten über das Gentisin in besten Einklang gebracht werden kann.

Bei der Destillation wird offenbar entweder aus der Hydrochinonmonomethyläthercarbonsäure oder wahrscheinlicher aus dem gebildeten 1-, 3-, 7-Trioxyxanthonmonomethyläther Methylalkohol abgespalten, der bei der hohen Temperatur auf ein zweites Molekül des Äthers methylirend einwirkt. Dementsprechend haben wir neben dem 1-, 3-, 7-Trioxyxanthonmonomethyläther, welcher sich mit dem Gentisin als identisch erwies, das entmethylirte Product — das 1-, 3-, 7-Trioxyxanthon (Gentisein) — wenn auch nur in geringer Menge, nachweisen können.

Das oben erwähnte alkalische Filtrat ergab beim Ansäuern mit Salzsäure einen voluminösen Niederschlag, der Thonerdebeize schwach gelb anfärbte, was schon für die Anwesenheit des 1-, 3-, 7-Trioxyxanthons sprach. Um dasselbe zu isoliren, wurde der scharf getrocknete Niederschlag mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsauren Natron kurze Zeit gekocht und das entstandene Acetylproduct mit heissem Alkohol ausgezogen. Es hinterblieb ein krystallinischer, weisser Rückstand, der aus Eisessig in blendend weissen Nadeln krystallisirte, die den von dem Einen von uns[1] für das Triacetylgentiseïn angegebenen Schmelzpunkt 226° besassen.

Der grösste Theil des rohen Acetylproductes war in warmem Alkohol leicht löslich. Beim Einengen der Lösung schieden sich rosettenförmig gruppirte, voluminöse, weisse Nädelchen ab, die so lange aus Alkohol umkrystallisirt wurden, bis sie ein einheitliches Aussehen besassen. Durch den Schmelzpunkt (195°) und durch die bei der Analyse erhaltenen Zahlen

[1] Monatshefte für Chemie, *12*, 205.

charakterisirt sich diese Verbindung als das von Hlasiwetz und Habermann[1] beschriebene Diacetylgentisin.

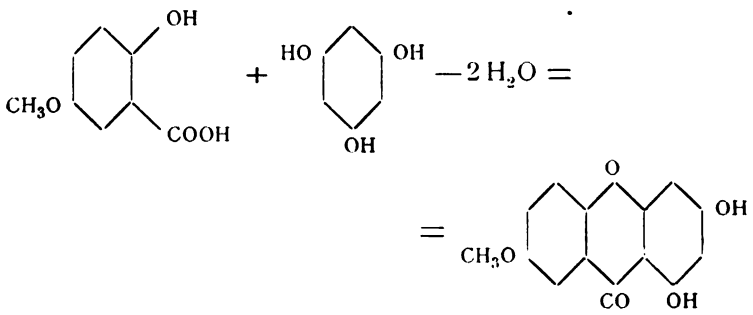
0·2048 *g* Substanz lieferten 0·4764 *g* Kohlendioxyd und 0·0739 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_7$
C	63·44	63·15
H	4·01	4·09

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge ging das Diacetylgentisin mit gelber Farbe in Lösung. Das durch Zusatz von Salzsäure ausgefällte Gentisin wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Die hiebei resultirenden gelben Nädelchen gaben mit Natriumamalgam die Gentisin-Reaction und schmolzen bei 263°. (Schmelzpunkt des natürlichen Gentisins 267°.)

Wir glauben demnach die Anwesenheit des Gentisins in dem Reactionsproducte aus Hydrochinonmonomethyläthercarbonsäure und Phloroglucin nachgewiesen zu haben, wollen aber nicht behaupten, dass dasselbe wirklich nach der Gleichung



entstanden ist. Man kann nämlich sehr wohl annehmen, und diesen Einwand können wir durch kein Argument beseitigen, das Gentisin sei in Folge der Methylirung des 1-, 3-, 7-Trioxyxanthons als secundäres Product aufgetreten, während das nach der obigen Gleichung entstandene Product Isogentisin sei und

[1] Liebig's Annalen, 175, 75.

durch weitere Methylirung in den 1-, 3-, 7-Trioxyxanthon-3-, 7-Dimethyläther übergegangen sei. Sobald wir eine Wanderung der Methylgruppe bei der Reaction constatirt hatten, war es klar, dass die Lösung der Frage, ob hier ein Gentisin oder Isogentisin entstanden sei, für die Feststellung der Constitutionsformel des Gentisins bedeutungslos geworden ist. Wir haben trotzdem die mühsame Untersuchung durchgeführt, weil hier die von Nessler und dem Einen[1] von uns angegebene, allgemeine Darstellungsmethode der Oxyxanthone zum ersten Male für die Gewinnung der Oxyxanthonäther zur Anwendung kam.

Da in der Gentisinreihe die hier auftretenden Methyläther schon bekannt waren, so war es möglich, trotz der geringen Mengen, die verschiedenen Reactionsproducte von einander zu trennen und zu charakterisiren.

In einem anderen Falle könnten die hier beobachteten Verschiebungen der Methylgruppen, wenn sie a priori nicht erwartet würden, die Untersuchung der Reaction noch viel mehr erschweren und eventuell zu Fehlschlüssen führen.

---

[1] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 24, 1891 und 3981.

XXIV. SITZUNG VOM 21. NOVEMBER 1895.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Dr. Anton Lampa in Wien vor: »Über die Bestimmung der Dielektricitätsconstante eines anisotropen Stoffes nach einer beliebigen Richtung aus den Dielektricitätsconstanten nach den Hauptrichtungen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bosscha J., Christian Huygens. Rede, gehalten am 200. Gedächtnisstage seines Lebensendes zu Haarlem am 8. Juli 1895. Aus dem Holländischen übersetzt von Th. W. Engelmann. Leipzig, 1895; 8°.

Cabreira Th., Principios de Stereochimica. Lisboa, 1894; 8°.

Hinrichs G. D., The true atomic weights of the chemical elements and the unity of matter. (With plates and diagrams.) St. Louis, Mo., U. S., 1894; 8°.

Sacco F., Essai sur l'orogénie de la terre. Turin, 1895; 8°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XXV. SITZUNG VOM 5. DECEMBER 1895.

Der Secretär legt den akademischen Almanach für das Jahr 1895, ferner das erschienene Heft VIII (October 1895), Abtheilung II. b. des 104. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für medicinische Chemie der k. k. Universität in Krakau von Dr. Michael Seńkowski: »Zur Kenntniss der Constitution der Cholsäure«.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Dr. Max Margules in Wien: »Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen« vor.

Herr Franz Karl Lukas, k. k. Rechnungs-Official in Wien, ersucht um Eröffnung seines in der Sitzung dieser Classe vom 7. März d. J. behufs Wahrung der Priorität vorgelegten versiegelten Schreibens mit der Aufschrift: »Rotationsreihen«, indem derselbe zugleich einen Abdruck seiner eben erschienenen Publication: »Zur Untersuchung biologischer Erscheinungen« überreicht, worin dieser Gegenstand behandelt worden ist.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss des tropischen Regens«.

Herr Hofrath Wiesner legt ferner eine von Herrn A. Stift, Adjunct am chemischen Laboratorium der Versuchsstation für Zuckerindustrie in Wien, ausgeführte Arbeit über die chemische Zusammensetzung des Blüthenstaubes der Runkelrübe vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht eine Abhandlung: »Über Dirichlet'sche Reihen«.

Der Vorsitzende bringt den wesentlichen Inhalt zweier brieflicher Mittheilungen zur Kenntniss, welche von dem wissenschaftlichen Leiter der Expedition S. M. Schiffes »Pola« im Rothen Meere, Herrn Hofrath Director F. Steindachner, w. M., aus Djeddah ddo. 9. November 1895 eingelangt sind.

Zur Kenntniss der Constitution der Cholsäure

von

Dr. med. et phil. **Michael Seńkowski,**
Assistent.

Aus dem Laboratorium für medicinische Chemie in Krakau.

Die jetzt angenommene Formel der Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ enthält acht Wasserstoffatome weniger, als wenn sie einer gesättigten Verbindung entspräche. Man muss daher zugeben, dass die Cholsäure eine ungesättigte Verbindung mit doppelten oder dreifachen Bindungen ist oder, dass sie in ihrem Molekül einen aromatischen Ringcomplex enthalte. Die Entscheidung dieser Frage begegnete ernsten Schwierigkeiten, da das einzige sichere Beweismittel der aromatischen Gruppe, die Erhaltung der Benzolcarbonsäuren durch Oxydation, sich in diesem Falle unzulänglich erwies. Durch schwächere Oxydation wurden die Dehydrochol- und Biliansäure erhalten, die dieselbe Anzahl der Kohlenatome im Molekül besassen, durch stärkere eine Reihe von Verbindungen, wie die Choloidinsäure Redtenbacher's, respective Cholecamphersäure Latschinoff's, Cholansäure Tappeiner's u. A., die aber ebensowenig bekannt sind als die Cholsäure selbst. Auch andere Mittel, wie das von Gorup Berauer angewendete Schmelzen mit Ätzkali führten zu keinem erwünschten Resultate. Derselbe erhielt ausser Essig und Propionsäure eine Verbindung $C_{19}H_{30}O_3$, die nicht krystallinisch war und nicht weiter untersucht wurde.[1] Neuerdings wurde dieselbe Reaction von Lassar Kohn mit ähnlichem Resultate wiederholt.[2]

[1] Ann. der Chemie, 157, S. 285.

[2] Zeitschr. für physiol. Chemie, 16, S. 490.

Von Wichtigkeit für diese Frage ist die Einwirkung der Halogene auf Cholsäure. Die Cholsäure selbst kann natürlich nicht derselben unterworfen werden, ohne dass die Halogene auf die drei im Cholsäuremolekül enthaltenen Hydroxyle einwirken. Wenn man aber Cholsäure mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit kocht und die resultirende harzige Masse in Chloroformlösung mit Brom versetzt, so wird die Lösung erst nach längerer Zeit entfärbt unter gleichzeitiger Entwicklung des Bromwasserstoffes. Nichts erinnert an die heftige Einwirkung von Brom auf ungesättigte Verbindungen, es bildet sich wahrscheinlich nur ein Substitutionsproduct. Bei der Einwirkung von Brom auf Dehydrochol und Biliansäure, die dieselben doppelten, respective dreifachen Bindungen enthalten müssten, bilden sich nach Landsteiner nur Substitutionsproducte.[1] Es ist also kaum anzunehmen, dass die Cholsäure eine ungesättigte offene Kette besitze; es bleibt daher nichts übrig, als den Benzolkern zu suchen. Angesichts dessen wurde noch einmal ein Oxydationsversuch, und zwar mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vorgenommen.

25 *g* krystallinische, ganz reine, nach Mylius erhaltene Cholsäure wurde in genügender Menge Kalilauge gelöst, die Lösung durch Erwärmen von Alkohol befreit und ihr eine concentrirte Permanganatlösung unter gleichzeitigem Erwärmen im Wasserbade nach und nach zugegossen, bis eine Probe der vom Mangandioxyd abfiltrirten Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine im Wasser unlöslichen Säuren mehr ausschied. Die verbrauchte Menge des Permanganats betrug circa 180 *g*. Das Oxydationsproduct wurde von dem ausgeschiedenen Mangandioxyd abfiltrirt, durch Abdampfen concentrirt, mit Salzsäure im Überschusse versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat reagirte sauer und in demselben wurden kleine Mengen von Essig und wahrscheinlich Propionsäure gefunden, von Benzoesäure aber war keine Spur vorhanden. Der Destillationsrückstand wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestillirt. Es blieb eine syrupartige, saure, im Wasser leicht lösliche Masse, aus der sich nach einigen

[1] Zeitschr. für physiol. Chemie, 19, S. 285.

Stunden lange Krystallnädelchen ausschlossen. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit kleinen Mengen von Äther, worin sie ziemlich schwer löslich waren, gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie schmolzen bei 105°. In der Voraussetzung, dass es sich doch um die Benzoesäure handelt, wurden dieselben der Sublimation unterworfen. Die Substanz sublimirte unter Wasserausscheidung, und der Schmelzpunkt erhob sich auf 180°, war aber nicht constant. Nach mehrmaligem Sublimiren, wobei sich immer Wassertröpfchen zeigten, wurden lange Krystallnadeln erhalten, die constant bei 128° schmolzen. Der Schmelzpunkt zeigte, dass es sich um Phtalsäureanhydrid handelt, was die ausgeführte Fluoresceinreaction bestätigt hat, die nach dem Schmelzen der Krystalle mit Resorcin und nachherigem Lösen in verdünntem Ammoniak hervortrat.

Die Elementaranalyse der Krystalle ergab:

	Bestimmt	Berechnet für $C_8H_4O_3$
C	64·42%	64·86%
H	3·05	2·74

Aus dem Vorgeführten scheint es mir unzweifelhaft zu sein, dass die Cholsäure in ihrem Molekül eine Orthophenylengruppe enthalte. Man könnte zwar einwenden, dass die Phtalsäure durch Oxydation der zuerst gebildeten Benzoesäure entstehen kann; indessen scheint es mir kaum möglich, ohne dass unter den beschriebenen Verhältnissen nicht wenigstens eine Spur von Benzoesäure zurückgeblieben wäre, welche jedoch durch den Destillationsversuch mit Wasserdämpfen vollständig ausgeschlossen wurde. Es wäre nun zu bestimmen die Structur der beiden Seitenketten der Cholsäure, mit welcher Arbeit ich eben beschäftigt bin.

Schliesslich erlaube ich mir dem Herrn Prof. Dr. Stopczański für seinen mir im Laufe dieser Arbeit gütigst ertheilten Rath meinen innigsten Dank auszusprechen.

XXVI. SITZUNG VOM 12. DECEMBER 1895

Erschienen ist Heft VIII (October 1895), Abtheilung I des 104. Bandes der Sitzungsberichte.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine von den Herren Prof. Dr. J. Mauthner und Prof. Dr. W. Suida in Wien ausgeführte Arbeit: »Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins« (III. Abhandlung).

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: »Zur Kenntniss der gefärbten Rosanilinbasen«, von Prof. Dr. G. v. Georgievics.

Der Secretär legt ein von Herrn W. Ebert in Genf eingesendetes versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, welches die Aufschrift führt: »Reduction des Dreikörperproblems in der Ebene auf die Radiivectoren«.

Über Ansuchen des Herrn Franz Carl Lukas, k. k. Rechnungs-Officials in Wien, wird dessen in der Sitzung dieser Classe vom 7. März l. J. behufs Wahrung der Priorität vorgelegtes versiegeltes Schreiben mit der Aufschrift: »Rotationsreihen« eröffnet. Der auszugsweise Inhalt desselben wird zur Veröffentlichung in dem akademischen Anzeiger bestimmt.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

The Analyst, the Organ of the Society of Public Analyst. a monthly Journal devoted to the advancement of Analytical Chemistry. Volume XX, No. 226—237 (January to December 1895). London, 1895; 8°.

Zur Kenntniss der gefärbten Rosanilinbasen

von

G. v. Georgievics.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Gelegentlich meiner Arbeiten über das Wesen des Färbeprocesses war ich bemüssigt, die Eigenschaften und das Verhalten der Rosanilinbase in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Dieses Studium führte zur Entdeckung der gefärbten Rosanilinbase, womit die Frage nach der Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe in ein neues Stadium treten dürfte.

Mit Hinblick auf die vor Kurzem erschienene Abhandlung von H. Weil[1] und den von ihm ausgesprochenen Wunsch, dass ihm dieses Arbeitsgebiet überlassen werden möge, sehe ich mich aber genöthigt, meine Studien in dieser Richtung abzuschliessen und meine bisher gemachten Beobachtungen der Öffentlichkeit zu übergeben.

Zugleich sei es mir erlaubt, diese Gelegenheit zur Wahrung meiner Priorität, betreffend die Entdeckung der gefärbten Rosanilinbase benützen zu dürfen.

Die ersten Angaben über diese Substanz befinden sich in einer Arbeit von mir, welche der Redaction der Mittheilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien im November des Jahres 1893[2] übergeben worden ist. Durch verschiedene Umstände veranlasst, gelangte das betreffende Heft der genannten Zeitschrift erst im Juli 1894 zur Herausgabe.

---

[1] Berl. Ber. *28*, Heft 3, S. 205—215.

[2] Mitth. d. k. k. Technol. Gew.-Mus. Neue Folge, IV. Jahrg. 1894, Heft 7, 8, 9, 10; S. 205—220 (siehe die letzte Seite der Abhandlung).

Eine zweite Angabe über die Existenz einer gefärbten Rosanilinbase machte Homolka in Nietzki's Lehrbuch der org. Farbstoffe, das aber erst gegen Ende October desselben Jahres im Buchhandel erschienen ist.

Hiemit erscheint meine Priorität Homolka gegenüber gewahrt und dürfte die gegentheilige Meinung P. Friedlaender's[1] wohl nur auf die geringe Verbreitung des oben genannten Journals, in welchem sich meine Angaben über diesen Gegenstand befinden, zurückzuführen sein.

Bei der Erklärung des Zustandekommens der Fuchsinfärbungen handelte es sich in erster Linie um die Frage, durch welche Ursache die Rothfärbung der farblosen Rosanilinbase bedingt werde.

Zur Darstellung der Letzteren in möglichst farbloser Form diente ein vollkommen reines *p*-Rosanilin; dieses wurde in Salzsäure gelöst und daraus die Carbinolbase durch Fällen mit Alkalilauge in der Hitze gewonnen. Es zeigte sich hiebei, dass die diessbezüglichen Angaben von Rosenstiehl[2] nicht ganz correct sind. — Wenn man nämlich eine Fuchsinlösung mit Lauge heiss fällt, so erhält man zunächst einen gefärbten, amorphen Niederschlag, der aber nicht, wie Rosenstiehl angibt, durch weiteres Erhitzen krystallinisch wird; die farblosen Krystalle der Carbinolbase scheiden sich erst später aus der Flüssigkeit ab. Will man sie in vollkommen reinem, farblosen Zustande erhalten, so verfährt man zweckmässig folgendermassen: Man löst 1 *g* Rosanilinbase in etwas mehr Salzsäure als theoretisch zur Bildung von Fuchsin nothwendig ist und 3 *l* Wasser auf, erhitzt auf 70° C. und versetzt mit einem geringen Überschusse von Alkalilauge (ca. 50 cm^3 Normalkalilauge). Der entstehende geringe flockige Niederschlag wird rasch abfiltrirt und das Filtrat abgekühlt. Die Rosanilinbase scheidet sich in schön glänzenden, farblosen Krystallblättchen ab. Man filtrirt durch Decantation, wäscht zuerst mit reinem, dann mit schwach ammoniakalischem Wasser und bringt dann die Krystallmasse auf eine poröse Thonplatte.

[1] R. Meyer's, Jahrbuch der Chemie, IV. Jahrgang, S. 576.

[2] A. ch. [5] 8, S. 193.

Diese Arbeitsweise ist geboten, wenn man ein möglichst farbloses Product erhalten will. Die Rosanilinbase ist nämlich im nassen Zustande nur bei Gegenwart eines Alkalis beständig; wie dieses entfernt wird, färbt sie sich augenblicklich roth.

Diese Rothfärbung der Rosanilinbase kann aber nicht, wie Rosenstiehl vermuthet hat, durch die Bildung eines kohlensauren Salzes bedingt sein, weil sie auch bei vollkommenem Abschluss von Kohlensäure eintritt.

Durch wiederholtes Erhitzen im nassen Zustande wurde die farblose Rosanilinbase in stark gefärbter Form erhalten; bei mikroskopischer Betrachtung dieses Productes konnte die Menge der noch vorhandenen farblosen Krystalle auf ungefähr 20—30% geschätzt werden; die Elementaranalyse desselben gab folgendes Resultat:

0·213 *g* Trockensubstanz gaben 0·5819 *g* CO_2 und 0·1164 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{19}N_3O$
C	74·5 %	74·75%
H	6·07%	6·23%

Die Rothfärbung der Rosanilinbase bedingt also keine Änderung ihrer procentischen Zusammensetzung.

Fällt man eine kalte Fuchsinlösung mit Alkalilauge, so erhält man nur sehr geringe Mengen von farbloser krystallinischer Rosanilinbase; die Hauptmenge des Niederschlages besteht aus amorphen Flocken von fuchsinrother Farbe. Die Zusammensetzung dieser Fällung und ihr Verhalten hängt sehr von den Umständen ab, unter welchen man sie erzeugt. Ein grösserer Überschuss von Lauge ist hiebei zu vermeiden, weil dadurch die Menge der krystallinischen Base vermehrt wird und der rothe Niederschlag manchmal gar nicht zur Abscheidung gebracht werden kann; in solchen Fällen entstehen bis zur Undurchsichtigkeit getrübte Lösungen, die durch Filtriren nicht geklärt werden können. Es ist zweckmässig folgendermassen zu verfahren: 1 *g* Rosanilinbase wird in 3·5 cm^3 Normalsalzsäure und 1 *l* Wasser gelöst und in der Kälte mit 3·7 cm^3 Normalnatronlauge versetzt; die Flüssigkeit wird ganz trüb und nach längerem Stehen (über Nacht) scheidet sich der rothgefärbte

Niederschlag mit einer sehr geringen Menge krystallinischer Base vermischt ab. Man filtrirt und wäscht mit Wasser solange bis dieses anfängt den Niederschlag zu lösen. Wäscht man weiter, so löst sich viel des Farbstoffs und das Filtriren geht sehr langsam von statten.

Zur Entfernung des durch die Reaction gebildeten Chlornatriums muss der Niederschlag getrocknet und dann nochmals mit Wasser behandelt werden.

Eine qualitative Untersuchung desselben ergab, dass er keine Spur von Chlor oder Kohlensäure enthält. Es kann daher weder ein Carbonat, noch ein basisches Chlorid der Rosanilinbase vorliegen; der Niederschlag muss vielmehr aus der Rosanilinbase selbst in ihrer gefärbten Form bestehen.

Die Elementaranalyse der aus Wasser umkrystallisirten Substanz bestätigte diess:

0·2065 *g* Trockensubstanz gaben 0·5592 *g* CO_2 und 0·1092 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{19}N_3O$
C	74·25%	74·75%
H	5·91%	6·23%

Die gefärbte Rosanilinbase hat daher dieselbe procentische Zusammensetzung, wie die farblose Carbinolbase; sie muss aus der letzteren durch dieselbe molekulare Umlagerung, die bei der Fuchsinbildung aus farbloser Base angenommen wird, entstehen.

Ist diese Annahme berechtigt, dann sollte auch die Farbe der gefärbten Rosanilinbase, sowohl qualitativ wie quantitativ, gleich jener sein, welche die in wässerigen Fuchsinlösungen enthaltene Rosanilinbase besitzt. Wenn man nun aber eine Lösung der (farblosen) Rosanilinbase, die genau soviel Salzsäure enthält, als theoretisch zur Bildung von Fuchsin nothwendig ist, mit einer wässerigen Lösung der gleichen Gewichtsmenge gefärbter Rosanilinbase colorimetrisch[1] vergleicht, so ergibt sich, dass diese Lösungen wohl dieselbe Farbe, aber nicht die

[1] Im Colorimeter von Wolff, mit Lummer-Brodhun'schem Prismenpaar.

gleiche Farbstärke besitzen; jene, welche die Base als salzsaures Salz enthält, ist nicht unbedeutend dunkler gefärbt. Die Ursache hievon liegt darin, dass das salzsaure Rosanilin intensiver gefärbt ist, als die Rosanilinbase. Denn wenn man z. B. eine wässerige (nicht zu dunkle) Fuchsinlösung zum Kochen erhitzt, so wird dieselbe — in Folge der durch die Hitze bewirkten stärkeren Dissociation — merklich lichter; beim Abkühlen kehrt die ursprüngliche Farbe allmälig wieder zurück. Umgekehrt wird eine wässerige Lösung der gefärbten Rosanilinbase durch Hinzufügen einer Säure dunkler gefärbt.

Um nun zu entscheiden, ob die freie Rosanilinbase dieselbe Farbstärke wie die im Fuchsin enthaltene Base besitzt, ist der folgende Versuch angestellt worden: Es wurden zwei Lösungen bereitet; die Lösung I enthielt im Liter 0·0129 *g* Rosanilin (Carbinolbase) und soviel Salzsäure, als theoretisch zur Bildung von Fuchsin nöthig ist; die Lösung II enthielt im Liter 0·0154 *g* gefärbte Rosanilinbase, ohne Salzsäure. Wird den beiden Lösungen die gleiche Menge gefärbter Base entzogen, so müssen sie — die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Vermuthung vorausgesetzt — eine gleiche Abnahme ihrer Farbstärke erleiden. Zu diesem Zwecke wurden je 200 cm^3 der beiden Lösungen durch Färben von je 1 *g* Seide, in der Kälte bis zu genau demselben Farbenton, die gleiche Menge Base in ihrer gefärbten Form entzogen. Die dadurch bewirkte Abnahme der Farbenintensität wurde durch colorimetrischen Vergleich der Farbflotten mit den correspondirenden ursprünglichen Lösungen ermittelt:

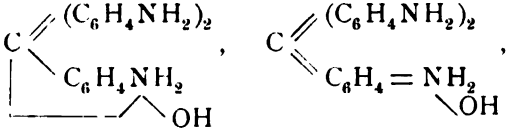
In 200 cm^3 der Lösung I waren vor dem Färben enthalten: 0·00258 *g* Base
» » » » » » » nach » » » 0·00148 » »
Differenz = 0·0011

In 200 cm^3 der Lösung II waren vor dem Färben enthalten: 0·00308 *g* Base
» » » » » » » nach » » » 0·00210 » »
Differenz = 0·00098

Die Differenz der beiden Zahlen 0·0011 und 0·00098 ist durch eine theilweise Veränderung bedingt, welche die gefärbte Rosanilinbase beim Auflösen in heissem Wasser erleidet. Sie ist aber so gering, dass der obige Versuch als ein Beweis dafür

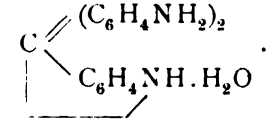
gelten kann, dass in wässerigen Lösungen die gefärbte Rosanilinbase im freien Zustande dieselbe Farbstärke wie die im Fuchsin enthaltene Base besitzt.

Wenn man nun bedenkt, dass die qualitative und quantitative Gleichheit der Farbe zweier Farbstoffe ein mindestens ebenso sicheres Kriterium ihrer Identität ist, wie etwa die so häufig bei Identitätsbestimmungen benützte Gleichheit von Schmelz- oder Siedetemperaturen, so wird man aus dem Resultat des obigen Versuches und den bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen den Schluss ziehen dürfen, dass in der That der durch Fällen einer kalten Fuchsinlösung mit Alkalilauge erhaltene rothe Niederschlag aus gefärbter Rosanilinbase besteht. Ihrer Farbstoffnatur Rechnung tragend, kann ihre Constitution durch eine der folgenden Formeln zum Ausdruck gebracht werden:



(nach Fischer) (nach Nietzki)

I



II

Gegen die Formel II spricht das Verhalten der Substanz beim Erhitzen: bis circa 150° C. erhitzt, tritt keine Gewichtsänderung ein; von da an ist eine deutliche Gewichtszunahme zu constatiren, bis endlich bei 180° C. eine starke Zersetzung eintritt.

Gegen die Annahme der Ammoniumhydroxydformel I lässt sich aber nichts einwenden. Die gefärbte Rosanilinbase ist analog anderen, ähnlich constituirten Verbindungen gegen heisses Wasser und gegen Alkalien sehr wenig beständig. Die

zur Elementaranalyse und zu dem colorimetrischen Versuch verwendete Base konnte nur durch ganz kurze, sehr vorsichtige Behandlung der gefällten Rosanilinbase mit Wasser (behufs Reinigung) erhalten werden. Die wässerige Lösung der gefärbten Rosanilinbase zersetzt sich beim Stehen in sehr kurzer Zeit; wird sie am Wasserbade concentrirt, so scheidet sich zunächst eine rothe Substanz ab; dann tritt eine allmälige Entfärbung der Lösung ein und schliesslich erhält man bräunlichgelbe Nadeln eines Farbstoffes, der gar keine Ähnlichkeit mehr mit Rosanilin hat.

Behandelt man die gefärbte Rosanilinbase zu wiederholten Malen mit heissem Wasser, so bemerkt man, dass der ungelöste Rückstand immer dunkler und schwerer löslich im Wasser wird; es entsteht ein der Rosanilinammoniumbase zwar sehr ähnlicher, aber bestimmt von ihr verschiedener Körper.

Bei der Elementaranalyse dieser Substanz wurden anfangs keine übereinstimmenden Zahlen erhalten, weil dieselbe bei oftmaliger Behandlung mit heissem Wasser nicht ganz unverändert bleibt; nachdem aber diese Erfahrung gemacht war, gelang es, ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Die folgenden Analysen sind mit Präparaten verschiedener Darstellungen gemacht worden:[1]

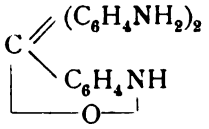
I. 0·2394 *g* Substanz gaben 0·6589 *g* CO_2 und 0·1195 *g* H_2O.
II. 0·2045 *g* Substanz gaben 0·5632 *g* CO_2 und 0·1028 *g* H_2O.
III. 0·2051 *g* Substanz gaben 0·5632 *g* CO_2 und 0·1017 *g* H_2O.
IV. 0·2103 *g* Substanz gaben 0·5779 *g* CO_2 und 0·099 *g* H_2O.
V. 0·2055 *g* Substanz gaben 0·5664 *g* CO_2 und 0·1028 *g* H_2O.
VI. 0·2103 *g* Substanz (a. Alkohol) gaben 0·5779 *g* CO_2 und 0·099 *g* H_2O.
VII. 0·2536 *g* Substanz (a. Äther) gaben 0·6956 *g* CO_2 und 0·1257 *g* H_2O.

C	75·06	75·11	74·92	74·94	75·18	74·94	74·8
H	5·55	5·58	5·51	5·23	5·56	5·23	5·5
N	13·63						

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{19}H_{17}N_3O$, welche verlangt: C.....75·24%, H.....5·61%, N ....13·86%.

[1] Sämmtliche Verbrennungen sind im offenen Rohr gemacht worden.

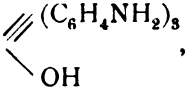
Diese Verbindung enthält also zwei Wasserstoffatome weniger als die Rosanilinammoniumbase, und ist es am naheliegendsten, ihr die Constitutionsformel

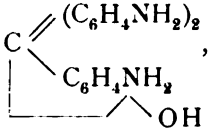


zu geben; ich schlage für dieselbe den Namen Imidoxydform vor.

Eine solche Formel, in welcher der Sauerstoff eine Brücke zwischen dem Methankohlenstoff und dem Stickstoff bildet, hat übrigens schon H. Weil[1] für die Carbinolbase des Rosanilins vorgeschlagen und durch triftige Gründe gestützt. Da aber die Carbinolbase, d. i. die farblose Rosanilinbase leicht in die gefärbte Rosanilinammoniumbase übergeht und diese wieder sich leicht in die Imidoxydbase umlagert, so dürfte wohl bei den meisten Reactionen das Rosanilin in dieser letztgenannten, beständigsten Form reagiren, und bilden daher die von H. Weil gegen die übliche Auffassung der Constitution der Carbinolbase des Rosanilins angeführten Thatsachen eine Stütze der oben aufgestellten Formel der Rosanilinimidoxydbase.

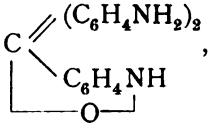
Wir sind daher auf Grund des bisher vorliegenden Thatsachenmateriales berechtigt, drei Formen der Rosanilinbase anzunehmen:

1. Die Carbinolbase  , ist farblos, gegen Alkalien beständig, sonst aber leicht in ihre gefärbte Form (2) übergehend; sie entsteht durch Versetzen einer heissen, verdünnten Lösung von Fuchsin mit Alkalilauge.

2. Die Ammoniumbase  , d. i. jene Form der Rosanilinbase, in welcher sie in den wässerigen Lösungen

[1] l. c.

ihrer Salze enthalten ist. Sie ist fuchsinroth gefärbt, leicht zersetzlich, in Wasser schwerer löslich als die Carbinolbase und entsteht durch Fällen einer kalten Fuchsinlösung mit einem Alkali.

3. Die Imidoxydbase  , ist dunkler gefärbt, beständiger und schwerer im Wasser löslich als die Rosanilinammoniumbase und kann aus dieser durch Behandeln mit heissem Wasser erhalten werden.

Weitere Aufklärungen über diese interessanten Substanzen haben wir von den angekündigten Untersuchungen von H. Weil zu erhoffen.

Hier möge nur noch auf eines hingewiesen werden: Nach der Ansicht Rosenstiehl's[1] wird die Färbung der gefärbten Triphenylmethanderivate durch die entgegengesetzten chemischen Functionen der in den Phenylgruppen befindlichen Radicale gegenüber jenem, das an den Methankohlenstoff gebunden ist, bedingt. Durch den Nachweis der Existenz von gefärbten Rosanilinbasen ist nun diese Anschauung unhaltbar geworden.

[1] Bull. soc. de Mulhouse, Mai 1894, S. 181—200.

Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins

(III. Abhandlung)

von

J. Mauthner und **W. Suida.**

(Mit 1 Textfigur.)

Über die Cholesterilene.

In der Erwartung, durch schrittweise Abspaltungen aus den Körpern der Cholesterinreihe zu weniger gesättigten Verbindungen zu gelangen, welche leichter charakterisirbar und anderseits reactionsfähiger wären, haben wir nunmehr das Studium der Cholesterilene in Angriff genommen und legen hiemit die gewonnenen Resultate vor.

Die Literatur weist sieben angeblich verschiedene Verbindungen auf, welche der allgemeinen Formel $C_{26}H_{42}$ entsprechen sollen. Es sind dies drei von Zwenger[1] aus Cholesterin durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltene Kohlenwasserstoffe, welche in Beilstein's Handbuch[2] α-, β- und γ-Cholesterilen genannt werden:

1. *a*-Cholesterilin (feine Nadeln, Schmelzpunkt 240°).
2. *b*-Cholesterilin (Blättchen, Schmelzpunkt 255°).
3. *c*-Cholesterilin (Harz, Schmelzpunkt 127°).

Ferner die von demselben Autor[3] durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Cholesterin gewonnenen Kohlenwasserstoffe:

[1] Ann. Bd. 66, S. 5.

[2] Beilstein's Handbuch, III. Aufl., II. Bd., S. 176.

[3] Ann. Bd. 69, S. 347.

4. *a*-Cholesteron (rhombische Säulen, Schmelzpunkt 68°).

5. *b*-Cholesteron (sehr feine Nadeln, Schmelzpunkt 175°).

Weiter gehört hierher das von Walitzky[1] beim Erhitzen von Cholesterylchlorid mit Natriumalkoholat erhaltene

6. Cholesterilen (Nadeln, Schmelzpunkt 80°)

und endlich von demselben Autor das

7. Cholesterilen aus Cholesterin und Jodwasserstoff (Harz, Schmelzpunkt 68°).

Durch Einwirkung von Natrium auf Cholesterin hat Walitzky[2] ein »Cholesten« erhalten, welches in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften dem unter 7. genannten Körper gleicht.

C. Liebermann[3] hat aus Cholesterin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (1·7 spec. Gew.) und Phosphor bei 230° einen glasig erstarrenden Kohlenwasserstoff dargestellt, von dem er die Vermuthung ausspricht, dass er mit dem von Walitzky durch Jodwasserstoff erhaltenen möglicherweise identisch sei.

Es war von vorneherein nicht sehr wahrscheinlich, dass bei den hier in Betracht kommenden Reactionen (Wasserabspaltung oder Salzsäureabspaltung) so viele verschiedene Körper gleicher Zusammensetzung und Moleculargrösse entstehen,[4] umsomehr, als im Cholesterylchlorid das Chloratom wohl denselben Platz einnimmt wie die Hydroxylgruppe im Cholesterin. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse haben wir die Mühe nicht gescheut, die Arbeiten von Zwenger und Walitzky zu wiederholen.

Bezüglich der Formel für diese Körper kommt in Betracht, dass, wie wir bereits in Übereinstimmung mit Reinitzer und Obermüller gefunden haben, dem Cholesterin ein Kohlenstoffgehalt entsprechend 27 Kohlenstoffatomen im Molecül zukommt und dass weiterhin die Wahrscheinlichkeit dafür spricht,[5] dass

---

[1] Journ. der russ. chem. Gesellsch., 8. Bd., 237.

[2] Comptes rendus, 92, 195 (Ber. XIV, 537).

[3] Ber. XVIII, 1808.

[4] Auch Beilstein versieht in seinem Handbuche die Angaben Zwenger's mit einem Fragezeichen.

[5] Monatshefte, XV, 362. — Siehe auch die Analysen in dieser Abhandlung.

dem Cholesterin nicht die Formel $C_{27}H_{46}O$, sondern $C_{27}H_{44}O$ zugeschrieben werden muss. Dementsprechend käme einem Körper, der durch Wasserabspaltung aus 1 Mol. Cholesterin oder durch Salzsäure-Abspaltung aus Cholesterylchlorid entsteht, die Formel $C_{27}H_{42}$ zu.

Zwenger's Cholesterilene. Genau nach Zwenger's Vorschrift wurde aus Cholesterin mit Schwefelsäure das Gemenge dieser Körper hergestellt und die darin enthaltenen drei Kohlenwasserstoffe getrennt. Hiebei ergab sich zunächst, dass das *c*-Cholesterilin (Harz) nahezu die ganze Ausbeute ausmacht und dass das *a*-Cholesterilin in sehr geringer Menge, das *b*-Cholesterilin nur spurenweise entsteht. Die auffallende Thatsache, dass bei dieser Reaction gleichzeitig drei Körper der gleichen procentischen Zusammensetzung entstehen, machte die Annahme möglich, dass neben der Wasserabspaltung auch eine Polymerisation oder sonstige Umwandlung des primären Productes eintrete. Wir haben deshalb zunächst das Moleculargewicht des die Hauptmasse des Reactionsproductes ausmachenden *c*-Cholesterilins ermittelt. Die Bestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Naphtalin (Const. = 70) ausgeführt, ergab folgendes Resultat:

	Substanz *g*	Naphtalin *g*	Erniedrigung	Moleculargewicht
1.	0·1637	15	0·10°	764
2.	0·3261	15	0·195°	780

Es geht daraus hervor, dass unsere Vermuthung über die Moleculargrösse dieses Körpers richtig war, dass also, da das Moleculargewicht von $C_{27}H_{42}$ 366 beträgt, dem *c*-Cholesterilin die doppelte Formel zugeschrieben werden muss und dass dieses Hauptproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin aus der Reihe der einfachen Cholesterilene zu streichen ist.

Auch vom *a*-Cholesterilen haben wir eine Moleculargewichtsbestimmung in Naphtalin ausgeführt. Dieselbe ergab Folgendes:

Substanz *g*	Naphtalin *g*	Erniedrigung	Moleculargewicht
0·1756	15	0·17°	482

Dieses Ergebniss ist mit einem Körper: Cholesterin minus 1 Mol. Wasser nicht in Einklang zu bringen.

Mit Rücksicht auf das kostbare Ausgangsmaterial war es nicht thunlich, von dieser in geringer Ausbeute entstehenden Substanz grössere Mengen herzustellen. Um jedoch einen weiteren Anhaltspunkt über die Natur auch dieses hochschmelzenden Körpers zu erlangen, haben wir die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Cholesterilen, welches nach einer später zu beschreibenden Methode mit guter Ausbeute zu gewinnen ist, geprüft. Dieses Cholesterilen nimmt, mit Schwefelsäure übergossen, eine braungelbe Farbe an und löst sich allmälig auf, wobei die Flüssigkeit eine grüne Fluorescenz zeigt. Giesst man diese Lösung in Wasser und behandelt man das ausgeschiedene Reactionsproduct in derselben Weise, wie dies Zwenger für sein Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Cholesterin beschreibt, so ergibt sich als Hauptproduct das Zwenger'sche *c*-Cholesterilin neben geringen Mengen eines Körpers, welcher das gleiche Verhalten und Aussehen zeigt wie das *a*-Cholesterilin. Zu bemerken ist hier nur, dass die Schmelzpunkte sowohl des nach Zwenger erhaltenen, als auch des durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterilen gewonnenen *a*-Cholesterilins, obzwar untereinander fast ganz gleich, doch nicht jene Schärfe besitzen, wie Zwenger angibt. Nach ihm soll das *a*-Cholesterilin bei etwa 240° schmelzen; wir fanden für beide Präparate folgendes Verhalten: Sintern bei 210—220° unter Gelbfärbung, Durchsichtigwerden bei etwa 235° und Herabfliessen im Röhrchen erst gegen 260°.

Zur weiteren Bestätigung des oben über das *c*-Cholesterilin Gesagten haben wir ausserdem das Moleculargewicht des auf eben beschriebene Weise aus Cholesterilen erhaltenen, im Übrigen sich auch ganz gleich verhaltenden *c*-Cholesterilins bestimmt:

	Substanz *g*	Naphtalin (Const. = 70) *g*	Erniedrigung	Moleculargewicht
1.	0·1649	15	0·10°	769
2.	0·3092	15	0·20°	721

Sieht man von dem nur spurenweise auftretenden, von uns deshalb nicht weiter untersuchten *b*-Cholesterilin ab, so ergibt sich, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure unter den gegebenen Verhältnissen aus Cholesterin und Cholesterilen gleiche Producte entstehen, welche als Umwandlungsproducte des Cholesterilens aufzufassen sind.

Zwenger's Cholesterone. Diese Körper wurden genau nach Zwenger's Vorschrift wiederholt dargestellt. Die Ausbeute an den von ihm isolirten Reactionsproducten lässt viel zu wünschen übrig. Für das in einigermassen grösserer Menge entstehende *a*-Cholesteron gibt Zwenger den Schmelzpunkt 68° an. Wir fanden den Schmelzpunkt dieses Körpers nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erheblich höher, nämlich bei 79·5—80·5°. Sein Verhalten glich übrigens völlig dem des von Walitzky aus Cholesterylchlorid erhaltenen Cholesterilens (s. u.).

Auch der Schmelzpunkt des *b*-Cholesterons, welches übrigens in sehr unbedeutender Menge entsteht, liegt höher als Zwenger angibt, nämlich nicht bei 175°, sondern (unscharf) bei 192°.[1]

Betreffs des Cholesterilens, welches bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Cholesterylchlorid entsteht, haben wir den Angaben von Walitzky nur hinzuzufügen, dass es uns erst nach einer Reihe von Versuchen gelungen ist, diesen Körper zu gewinnen. Es erwies sich dabei ein beträchtlicher Überschuss von Natriumäthylatlösung und Erhitzen im Druckrohr als erforderlich. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Cholesterylchlorid scheint jedenfalls nur schwierig vor sich zu gehen. Die meisten Versuche hatten ein farbloses, langsam zu einem harzartigen Körper erstarrendes und stets noch chlorhältiges Öl ergeben. Ebenso war bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge oder von Natriumamylat in siedendem

[1] Leider stand uns zu wenig Material von diesem Körper zur Verfügung, um auch Analysen auszuführen. Der von uns beobachtete hohe Schmelzpunkt, sowie sein charakteristisches, von Zwenger beschriebenes Verhalten beim Umkrystallisiren kann die Vermuthung aufkommen lassen, dass dieser Körper identisch sei mit dem später (siehe S. 826) zu beschreibenden Cholesteryläther, welcher sich bei verschiedenen Reactionen mit Leichtigkeit bildet.

Amylalkohol ein krystallisirter Körper nicht zu erhalten, und der Versuch der Abspaltung von Chlorwasserstoff durch Zinkoxyd oder Zinkstaub führte zu einem ganz anderen Resultate.

Den Schmelzpunkt des durch Umkrystallisiren gereinigten Cholesterilens fanden wir bei 79—80° (Walitzky gibt an 80°).

Nachdem es sich durch die vorstehenden Versuche gezeigt hatte, dass es jedenfalls sehr mühsam und mit grossem Materialverlust verbunden ist, ein krystallisirtes Cholesterilen in grösserer Menge zu gewinnen und auch der unter 7. angeführte, von Walitzky aus Cholesterin mit Jodwasserstoff gewonnene Körper ein Harz darstellt, waren wir darauf angewiesen, einen neuen Weg zur Gewinnung von Cholesterilen zu suchen. Wir fanden einen solchen in der Einwirkung von entwässertem Kupfersulfat auf trockenes Cholesterin bei höherer Temperatur.

25 *g* entwässertes Cholesterin wurden mit dem gleichen Gewichte wasserfreien Kupfersulfates gemengt und in einem Kölbchen im Paraffinbad auf 200° erhitzt. Die zusammengeschmolzene Masse schäumt, die Reaction ist nach etwa einer Viertelstunde beendigt. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit Benzol ausgezogen, die filtrirte Lösung eingedampft und der Rückstand, welcher durch Verreiben mit wenig Äther und Alkohol fest wird, mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Der in Alkohol unlösliche Theil des Reactionsproductes enthält den später zu beschreibenden Cholesteryläther.

Die alkoholischen, filtrirten Lösungen geben beim Erkalten reichliche Mengen grosser Nadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Äther-Alkohol vollkommen rein erhalten werden können. Die Ausbeute an dieser Substanz beträgt 60—70% des angewandten Cholesterins. Wiederholte Darstellungen derselben gaben immer das gleiche, sichere Resultat. Hie und da erhaltene, schwach gelb gefärbte Producte konnten durch Lösen in Äther, Behandeln mit Thierkohle und Stehenlassen nach Zusatz von Alkohol in die Form vollkommen farbloser Prismen übergeführt werden.

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle ist der gleiche wie der des Walitzky'schen Cholesterilens, er liegt nämlich bei 79—80° C. Auch die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen den

Angaben, welche Walitzky über sein aus dem Chlorid erhaltenes Cholesterilen gemacht hat. Zu den Analysen wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet; erhitzt man sie längere Zeit über ihren Schmelzpunkt bei der Temperatur des Wasserbad-Trockenschrankes, so nimmt ihr Gewicht, offenbar durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft, fortwährend zu.

I. 0·2737 *g* gaben 0·2904 *g* Wasser und 0·8855 *g* Kohlensäure.
II. 0·2515 *g* gaben 0·2668 *g* Wasser und 0·8123 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{27}H_{42}$	$C_{27}H_{44}$	I.	II.
C.....	88·52	88·04	88·24	88·09
H	11·48	11·96	11·78	11·78
	100·00	100·00	100·02	99·87

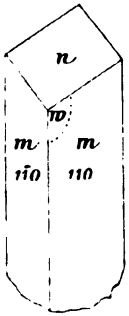
In Übereinstimmung mit dem in unserer II. Abhandlung über die Wahrscheinlichkeit der Formel $C_{27}H_{44}O$ für das Cholesterin Mitgetheilten zeigt sich auch hier, dass die analytischen Zahlen für einen durch Wasserabspaltung aus Cholesterin hervorgegangenen Körper wieder etwas besser zur Formel $C_{27}H_{42}$ als zu der um zwei Wasserstoffatome reicheren Formel stimmen.

Die Moleculargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Naphtalin ergab Folgendes:

	Substanz *g*	Naphtalin (Const. = 70) *g*	Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
I.	0·3222	10	0·65°	347	366
II.	0·7971	10	1·538°	362	

Die Krystalle dieses Cholesterilens wurden von Herrn Dr. A. Pelikan, Assistenten am mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Wien gemessen. Seiner Freundlichkeit verdanken wir folgende Angaben:

»Die Krystalle des Cholesterilens, welche aus der Ätherlösung erhalten werden, haben die Form vierseitig-prismatischer Nadeln und sind durch eine schiefe Endfläche abgestutzt (siehe die Figur). Die Prismenflächen geben gut einstellbare Reflexe. Die Winkel $110 : 1\bar{1}0$ und $110 : \bar{1}10$ betragen 100°13′ und 79°47′. Die abstutzende Fläche lieferte in keinem Falle ein messbares Bild; es wurde daher, um doch wenigstens einen angenäherten Werth für die Neigung dieser Fläche zu erhalten, der Kantenwinkel *w* unter dem Mikroskop bestimmt; er beträgt 120°. Nimmt man für die Krystalle das monokline System an und bezeichnet man die Endfläche *n* mit 001, so ergibt sich der Winkel β, welchen die Krystallaxen *a* und *c* mit einander einschliessen, mit 131°59′40″ und das unvollständige Axenverhältniss $a : b : c = 1{\cdot}1341 : 1 : ?$



Die optischen Eigenschaften stimmen jedoch mehr mit der Annahme des rhombischen Krystallsystems überein. Die Nadeln löschen parallel ihrer Längsrichtung das Licht aus, was man besonders deutlich an den winzigen Kryställchen sieht, die man durch Verdunsten eines Tropfens der Lösung auf dem Objectträger erhält; dieselben stellen anfangs zarte, kurze Nadeln dar, die sich beim weiteren Wachsthum an den beiden Enden pinselförmig zerfasern und schliesslich garbenförmige Büschel darstellen, ähnlich wie die Desminkrystalle von Island. Ferner kann man leicht beobachten, dass genügend grosse Krystalle auf jeder Prismenfläche eine optische Axe senkrecht austreten lassen und dass die auf der vorderen Prismenkante senkrecht stehende Mittellinie = a ist. Es ist daher der wahre Winkel der optischen Axen = dem Normalenwinkel der beiden Prismenflächen $110 : 1\bar{1}0 = 79°47'$. Die Doppelbrechung ist sehr stark, die Brechungsquotienten sind etwas höher als der Brechungsquotient des Nelkenöles ($n = 1{\cdot}54$). Für die Annahme des rhombischen Krystallsystems[1] wäre die Bezeichnung der Fläche *n* etwa = 101 und darnach das Axenverhältniss $a : b : c = = 0{\cdot}83597 : 1 : 0{\cdot}75256$.

[1] Hemimorphie nach *a* (?).

Eine definitive Entscheidung darüber, in welche der 32 Abtheilungen der Krystallsysteme die Substanz einzureihen ist, lässt sich auf Grund des mir vorliegenden Materials nicht fällen.«

Bezüglich des Verhaltens dieses Cholesterilens gegenüber verschiedenen Reagentien haben wir Folgendes ermittelt: Concentrirte Schwefelsäure gibt, wie schon erwähnt, eine braungelbe Lösung mit stark grüner Fluorescenz; Salpetersäure färbt die Krystalle zunächst schwach rosa, dann allmälig kirschroth; auf Zusatz von etwas Natriumnitrit verschwindet diese Rothfärbung, und es entsteht eine gelbe, harzige Masse. Permanganat und Sodalösung zeigen beim Kochen mit dem Cholesterilen nur schwache Reduction. In Chloroformlösung wird Brom addirt.

Geradeso nun verhalten sich auch das *a*-Cholesteron von Zwenger und das Cholesterilen aus Cholesterylchlorid von Walitzky. Dies, zusammengehalten mit dem (für die Zwenger'sche Substanz corrigirten) Schmelzpunkte, macht es uns sehr wahrscheinlich, dass die auf drei verschiedenen, aber aller Voraussicht nach zu dem gleichen Resultat führenden Wegen gewonnenen Substanzen identisch sind. Um diese Wahrscheinlichkeit zur völligen Gewissheit zu machen, würden wohl noch weitere, vergleichende Untersuchungen erforderlich sein. Abgesehen von dem grossen Aufwand an Material und Arbeit, welche dieselben erheischen würden, haben wir solche Untersuchungen nicht durchgeführt, da nach dem Verhalten unseres Cholesterilens bei der Addition von Halogenen anzunehmen ist, dass dasselbe nicht zwei, sondern nur eine doppelte Bindung enthält, d. h. dass bei der Abspaltung von Wasser aus 1 Mol. Cholesterin oder bei Salzsäureabspaltung aus dem Chlorid eine neue Bindung nicht benachbarter Kohlenstoffatome eintritt,[1] wodurch nicht eine Vereinfachung, sondern eine künstlich eingeführte grössere Complication gegeben erscheint und damit die Erreichung dessen, was uns zu dem Studium der Cholesterilene veranlasste, nur noch weiter hinausgerückt wird.

[1] Wir haben darum die Schreibweise dieses Körpers: Cholesterilen (mit *i*) beibehalten.

Versetzt man eine Lösung von Cholesterilen in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mit einer ebensolchen von Brom, so tritt sofort Entfärbung ein. Bei wiederholten Versuchen ist es uns jedoch weder aus unserem Cholesterilen, noch aus dem von Zwenger oder Walitzky gelungen, ein krystallisirtes Bromadditionsproduct darzustellen; immer blieben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels schmierige oder harzige Rückstände, die auf keinerlei Weise zum Krystallisiren zu bringen waren. Quantitative Versuche ergaben, dass auf 1 Mol. Cholesterilen 1 Mol. Brom glatt aufgenommen wird, während nach Zugabe einer etwas grösseren Menge die Farbe des Broms längere Zeit stehen bleibt und dann unter Braunfärbung der Flüssigkeit starke Entwickelung von Bromwasserstoff eintritt.

Zur weiteren Feststellung dieser Verhältnisse haben wir das für Cholesterin zuerst von Lewkowitsch[1] in Anwendung gebrachte Jodadditionsverfahren von v. Hübl herangezogen. Wir haben parallel das Additionsvermögen von Cholesten (»Hydrocholesterylen«) und unserem Cholesterilen geprüft und Resultate erzielt, welche mit dem Ergebnisse der Bromaddition in Einklang stehen:

	Berechnete Jodzahl für		Gefundene Jodzahlen		
	eine Doppelbindung	zwei Doppelbindungen	I.	II.	III.
Cholesten	69·0	—	73·7	71·1	75·1
Cholesterilen ...	69·4	138·8	71·9	70·0	72·2

Die gefundenen Jodzahlen des Cholesterilens sind also ausnahmslos noch etwas kleiner als die für das Cholesten gefundenen, welches nur eine Doppelbindung enthält.

Cholesteryläther.

Es wurde früher erwähnt, dass bei der Einwirkung von wasserfreiem Kupfersulfat auf Cholesterin bei 200° ein in Alkohol unlöslicher Körper entsteht. Wird dieser mit Äther, in dem er sich gleichfalls nur schwer löst, gewaschen, so bleibt er vollkommen farblos zurück. Durch Umkrystallisiren aus

[1] Ber. XXV, 66.

einer Mischung von gleichen Theilen Benzol und absolutem Alkohol oder durch Versetzen der Lösung des Körpers in Benzol mit absolutem Alkohol scheidet sich in der Form äusserst feiner, verfilzter, langer Nadeln eine Substanz aus, welche ebenso, wie dies von Zwenger[1] für sein *b*-Cholesteron beschrieben wird, die Mutterlauge wie ein dichter Schwamm eingeschlossen enthält und beim Auspressen zu einer unbedeutenden Menge zusammenschrumpft.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz, welche als der Cholesteryläther erkannt wurde, ist unscharf. Etwa bei 188° tritt Sintern ein, etwas darüber wird die Masse durchscheinend und erst gegen 195° ist dieselbe vollkommen verflüssigt. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0·2532 *g* gaben 0·2687 *g* Wasser und 0·8027 *g* Kohlensäure.

II. 0·2490 *g* gaben 0·2637 *g* Wasser und 0·7861 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$(C_{27}H_{45})_2O$	$(C_{27}H_{43})_2O$	I.	II.
C.....	85·94	86·40	86·46	86·10
H	11·94	11 47	11·79	11·77

Auch hier ergibt sich neuerdings aus den Analysen die Wahrscheinlichkeit, dass dem Cholesterin die von uns angenommene, wasserstoffärmere Formel zukommt.

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung in Naphtalin ausgeführt und ergab das folgende Resultat:

	Substanz *g*	Naphtalin (Const. = 70) *g*	Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
I.	0·4067	10	0·388	734	750
II.	0·8016	10	0·753	745	

Der Cholesteryläther löst sich in Alkohol fast gar nicht, in Äther nur sehr schwer, dagegen in Benzol und Chloroform

[1] Ann. 69, 350.

leicht auf. Auf concentrirte Schwefelsäure gebracht, zertheilen sich die Krystalle unter geringer Gelbfärbung, ohne dass die Flüssigkeit Fluorescenz zeigen würde; beim Erwärmen entsteht eine schön rothorange gefärbte Lösung. In Chloroform addirt der Äther Brom und liefert beim Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol das in sehr feinen Nadeln krystallisirende Tetrabromid. Dasselbe schmilzt unter Gasentwicklung zwischen 164° und 166°.

I. 0·1575 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·1164 *g* Wasser und 0·3508 *g* Kohlensäure.
II. 0·2109 *g* gaben 0·1471 *g* Bromsilber.

	Berechnet für		Gefunden	
	$(C_{27}H_{45}Br_2)_2O$	$(C_{27}H_{43}Br_2)_2O$	I.	II.
C.....	60·39	60·62	60·74	—
H.....	8·39	8·04	8·21	—
Br	29·73	29·84	—	29·68

Nachdem wir einmal den Cholesteryläther kennen gelernt hatten, gelang es unschwer, ihn in den Producten anderer Reactionen wieder zu finden. So zeigte sich, dass der Äther entsteht, wenn man Cholesterylchlorid mit Zinkstaub oder besser mit Zinkoxyd gemengt im Paraffinbad auf 200° erhitzt. In guter Ausbeute wurde der Cholesteryläther erhalten, als 10 *g* Cholesterylchlorid mit 4 *g* Zinkoxyd erhitzt wurden. Das so wie vorhin beschrieben gereinigte Product zeigte den Schmelzpunkt, das Verhalten und die Zusammensetzung des Cholesteryläthers.

0·2376 *g* gaben 0·2496 *g* Wasser und 0·7494 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen gefunden:

C.....86·02
H.....11·67

Bei der Darstellung des Cholesterylchlorids[1] bleiben stets beim Umkrystallisiren [illegible] Producte geringe Mengen

[1] [illegible]

eines in kochendem Alkohol nahezu unlöslichen Körpers zurück. Nach dem Vorangegangenen war es naheliegend, darin ebenfalls den Cholesteryläther zu suchen.

Löst man diese Rückstände in Benzol, so erhält man durch Fällen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus dem Benzol-alkoholgemisch (1 : 1) die äusserst feinen, verfilzten Nadeln des Cholesteryläthers. Die Analyse eines solchen Productes ergab:

0·2857 *g* gaben 0·3026 *g* Wasser und 0·9002 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

C.....85·93
H .....11·77

O. Lindenmeyer[1] gibt an, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumcholesterylat einen bei 141° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung des Cholesteryläthers erhalten zu haben. Er versuchte weiterhin, durch Einwirkung von Natriumcholesterylat auf Cholesterylchlorid den Cholesteryläther zu gewinnen, wobei er einen Körper vom Schmelzpunkt 71° erhielt. Analysen liegen in der citirten Abhandlung nicht vor. Keinesfalls ist nach diesen Angaben einer der beiden Körper identisch mit unserem Cholesteryläther.

Im nächsten Zusammenhange mit den Versuchen, durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Cholesterylchlorid auf bequeme Weise ein Cholesterilen zu gewinnen, stehen zwei Reihen von Versuchen, welche wir, wenn sie auch einen Abschluss bisher nicht gebracht haben, in den folgenden Abschnitten mittheilen wollen. Diese Versuche betreffen die Destillation des Cholesterylchlorids und die Einwirkung alkoholischer Silbernitratlösung auf dasselbe.

Spaltung des Cholesterylchlorids bei der Destillation.

Erhitzt man Cholesterylchlorid vorsichtig im Fractionir-chen etwas über den Schmelzpunkt, so tritt alsbald eine

[1] Journal für prakt. Chemie, 90 (1863), S. 321.

ruhige, jedoch reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoffgas ein, welche längere Zeit andauert, ohne dass der Inhalt des Kölbchens eine wesentliche Farbenänderung zeigt. Hat diese Gasentwicklung aufgehört, so steigt beim weiteren Erhitzen das Thermometer langsam bis etwa 150°, und es destillirt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über. Dann steigt das Thermometer sehr rasch über 300° bis etwa 345°, und von dieser Temperatur an bis 390° geht der grösste Theil der Flüssigkeit als gelblich gefärbtes, violett fluorescirendes Öl über. Im Kölbchen bleibt ein tiefbrauner, zähflüssiger Rückstand. Das Chlorid wird demnach unter Salzsäure-Abspaltung im Wesentlichen in einen niedrig siedenden und einen sehr hoch siedenden Antheil zerlegt.

Bei wiederholter Fractionirung des leicht siedenden Antheiles ergab es sich, dass die Hauptmenge desselben zwischen 110° und 130° übergeht. 40 *g* Chlorid lieferten auf diese Weise circa 3 *g* des gereinigten leichtflüchtigen Productes. Dasselbe bildet eine leicht bewegliche, farblose, schwach riechende Flüssigkeit, welche keine Fluorescenz zeigt und weder die Schwefelsäure-Chloroform-Reaction der Cholesterinkörper, noch die Cholestol-Reaction zeigt.

Die Analysen dieser Flüssigkeit ergaben:

I. 0·1903 *g* gaben 0·2575 *g* Wasser und 0·5905 *g* Kohlensäure.

II. 0·2016 *g* gaben 0·2725 *g* Wasser und 0·6257 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	84·63	84·65
H	15·03	15·02
	99·66	99·67

Die Moleculargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Naphtalin ergab folgendes Resultat:

	Substanz *g*	Naphtalin *g*	Erniedrigung	Moleculargewicht
I.	0·2699	15	1·14°	110
II.	0·2877	15	1·20°	112

Ein Versuch, das Bromadditionsvermögen der vorliegenden Flüssigkeit quantitativ zu ermitteln, ergab, dass wir es mit einem Gemenge zu thun hatten, bestehend aus einem Kohlenwasserstoff der Methanreihe und einem Olefine. Denn aus dem Zusammenhalt der Analysen mit der Moleculargewichtsbestimmung ergibt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass die Substanz 8 Kohlenstoffatome im Molecül enthalten müsse. Die addirte Brommenge entsprach nicht ganz einem halben Moleculargewichte Brom für einen Kohlenwasserstoff mit 8 Kohlenstoffatomen. Ein Gemenge gleicher Theile von Octan und Octylen gibt Procentzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff, mit welchen die gefundenen sehr gut übereinstimmen (C = 84·96%, H = 15·04%).

Der das Hauptproduct der Destillation ausmachende hoch siedende Antheil ging bei wiederholter Fractionirung zwischen 355° und 370° über. Er bildet eine dicke, ölige, gelbliche Flüssigkeit, welche durch ihre blau-violette Fluorescenz lebhaft an hochsiedende Erdölfractionen erinnert. Diese Flüssigkeit zeigt noch die Chloroform - Schwefelsäure - Reaction. Auch die Cholestol-Reaction tritt sehr intensiv ein, nur entsteht kein Blau und Grün, sondern ein tiefes Roth- bis Schwarzviolett. Die Substanz addirt Brom, und zwar entsprechend einem Moleculargewicht Brom für ein Moleculargewicht eines Kohlenwasserstoffes von der durch Analyse und Moleculargewichtsbestimmung ermittelten Zusammensetzung $C_{19}H_{28}$.

Die Analysen lieferten folgendes Ergebniss:

I. 0·2673 *g* gaben 0·2579 *g* Wasser und 0·8712 *g* Kohlensäure.

II. 0·281 *g* gaben 0·2709 *g* Wasser und 0·9176 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{28}$	Gefunden	
		I.	II.
C	89·06	88·89	89·06
H	10·94	10·72	10·71
	100·00	99·61	99·77

Die Moleculargewichtsbestimmung ergab Folgendes:

	Substanz	Naphtalin	Erniedrigung	Moleculargewicht	
	g	*g*		gefunden	berechnet
I.	0·3577	15	0·65°	257	256
II.	0·3575	15	0·66°	253	

So verlockend es auch erscheint, die bei dem Erhitzen des Cholesterylchlorids auftretenden Substanzen, nämlich Salzsäure, Kohlenwasserstoff mit 8 und Kohlenwasserstoff mit 19 Kohlenstoffatomen als Producte einer glatten Aufspaltung des Chloridmolecüls aufzufassen, so müssen wir schon des Umstandes halber, dass ein immerhin beträchtlicher Destillationsrückstand (9·3 *g* aus 40 *g* Chlorid) bleibt, auf diese Auffassung verzichten. Dies geschieht auch in folgender Erwägung: das erste Product der Abspaltung ist Chlorwasserstoff, was zurückbleibt, muss die Zusammensetzung von Cholesterilen haben. Ein Versuch der Gewinnung der angeführten Kohlenwasserstoffe durch Destillation von Cholesterilen zeigte aber, dass hiebei die Spaltung in etwas anderer Weise verläuft als bei der Destillation des Chlorids. Das nach unserer Methode mit Kupfersulfat aus Cholesterin dargestellte Cholesterilen wurde der Destillation unterworfen, wobei sich zeigte, dass es nicht, wie Zwenger für sein *a*-Cholesteron angibt, fast unzersetzt flüchtig ist. Nach einer sehr geringen Menge eines Vorlaufes zwischen 100° und 200° liessen sich folgende Hauptfractionen trennen:

I. 240—270°,
II. 360—390° und
III. 400—410°.

Die Menge der Fraction I war sehr gering; von derselben führten wir darum nur eine Moleculargewichtsbestimmung aus, während von den Fractionen II und III auch Elementaranalysen gemacht werden konnten.

Fraction I. Moleculargewichtsbestimmung.

Substanz	Naphtalin	Erniedrigung	Moleculargewicht
g	*g*		
0·1406	15	0·445	147

Fraction II.

0·2930 *g* gaben 0·3046 *g* Wasser und 0·9547 *g* Kohlensäure

In 100 Theilen:

C.....	88·86
H	11·55
	100·41

Moleculargewichtsbestimmung:

	Substanz *g*	Naphtalin *g*	Erniedrigung	Moleculargewicht
I.	0·2731	15	0·59	216
II.	0·5086	15	1·075	221

Fraction III.

0·2924 *g* gaben 0·2921 *g* Wasser und 0·9500 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

C.....	88·61
H	11·10
	99·71

Moleculargewichtsbestimmung:

	Substanz *g*	Naphtalin *g*	Erniedrigung	Moleculargewicht
I.	0·1794	15	0·31	270
II.	0·4476	15	0·78	268

Die Fraction I unterscheidet sich durch den bedeutend höheren Siedepunkt und das höhere Moleculargewicht von der niedrigsten, bei der Destillation des Chlorids erhaltenen Fraction. Dagegen besitzt die Fraction II bei ungefähr gleicher Siedetemperatur und ähnlicher procentischer Zusammensetzung anscheinend ein niedrigeres Moleculargewicht als die aus dem Chlorid erhaltene höher siedende Fraction, während Fraction III eine höhere Siedetemperatur und ein vielleicht etwas höheres Moleculargewicht zeigt. Die erhaltenen analytischen Werthe stimmen unter Berücksichtigung der gefundenen Moleculargewichte am besten für Fraction II auf $C_{16}H_{24}$ und für Fraction III auf $C_{20}H_{30}$.

Wir müssen hier daran erinnern, dass ähnliche Destillationsversuche schon von Heintz[1] ausgeführt worden sind. Abgesehen davon, dass dieser Autor das Cholesterin durch Destillation zerlegte, sind die von uns erhaltenen Producte schon darum mit den seinen nicht in Vergleich zu stellen, weil über die Moleculargrösse der von ihm erhaltenen Kohlenwasserstoffe keine Angaben vorliegen.

Einwirkung von Silbernitrat in alkoholischer Lösung auf Cholesterylchlorid.

Kocht man Cholesterylchlorid mit alkoholischer Silbernitratlösung durch einige Stunden mit dem Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so scheiden sich beträchtliche Mengen von Chlorsilber ab. Es wurden gewöhnlich je 10 oder 20 *g* Chlorid mit der für 1 Mol. berechneten Menge Silbernitratlösung[2] und 500 bis 800 cm^3 absolutem Alkohol durch zwei Stunden erhitzt. Das Gewicht des abgeschiedenen Chlorsilbers betrug 80—90% der berechneten Menge.

Die heiss von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit reagirt stark sauer und liefert beim Erkalten (eventuell nach weiterer Concentration oder Zusatz von etwas Wasser) lange schöne Krystallnadeln. Die Menge der so gewonnenen Substanz betrug etwa 60% des angewandten Chlorids. Die Krystalle liessen sich aus Äthyl- oder Methylalkohol umkrystallisiren und zeigten dann einen constanten Schmelzpunkt von 81 bis 82° C. Besonders bemerkenswerth ist das Farbenspiel, welches diese Substanz beim Übergang aus dem geschmolzenen in den festen Zustand darbietet. Die prächtigen Erscheinungen dieser Art, welche das Cholesterylchlorid und die bisher bekannten Ester des Cholesterins zeigen, werden noch übertroffen durch das Feuer und den Glanz, welche der erstarrende Körper besonders im schief reflectirten Lichte zeigt. Die hiebei gewöhnlich beobachteten Farben sind ein leuchtendes Grün und ein feuriges Roth.

---

[1] Pogg. Ann. 79 (1850), 524.

[2] Wir verwendeten gewöhnlich eine Lösung, wie sie Zeisel (Monatshefte, VI, 991) für die Methoxylbestimmung angibt.

Die Substanz ist chlorfrei und enthält Stickstoff. Die nächstliegende Annahme wäre, dass wir es hier mit dem Cholesterylester der Salpetersäure zu thun haben. Damit stimmen die Analysen durchaus nicht überein. Auch ergab sich, dass bei der Umsetzung des Chlorids mit Silbernitrat, wie schon oben erwähnt wurde, die Flüssigkeit eine stark saure Reaction annimmt, welche von freier Salpetersäure herrührt. Die Analysen der bei einer grösseren Reihe von Darstellungen erhaltenen Producte zeigten untereinander nur geringe Differenzen. Der Stickstoffgehalt erwies sich dabei so gering, dass aus ihm auf ein höheres Moleculargewicht geschlossen werden musste, wogegen jedoch die Bestimmungen der letzteren, sowohl in Naphtalin als in Benzol ausgeführt, recht gut mit dem für Cholesterylnitrat berechneten Werthe übereinstimmten.

Es scheint demnach, dass wir es hier mit einem Gemenge von zwei hartnäckig miteinander zusammenkrystallisirenden Substanzen zu thun haben. Denn nur auf diese Weise können wir den niedrigen Stickstoffgehalt (circa 2%, während für Nitrat berechnet ist $3 \cdot 26\%$) mit dem gefundenen einfachen Moleculargewicht in Einklang bringen.

Bisher ist es uns nicht gelungen, eine Trennung der erhaltenen Substanz in die vermuthlichen Componenten zu bewirken.

Interessant erscheint auch folgende Beobachtung. Setzt man zu der Lösung von Cholesterylchlorid und Silbernitrat in Alkohol zur Bindung der entstehenden Säure etwas kohlensauren Kalk, so resultiren nach dem Kochen und Filtriren der neutralen Lösung beim Abkühlen keine Krystalle.

Wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers ein farbloses, in Alkohol leicht lösliches Öl, welches trotz aller Bemühungen nicht in krystallinischen Zustand überzuführen war. Wird nun die alkoholische Lösung dieses Öles mit Salpetersäure versetzt, so bilden sich beim Stehen Krystalle, welche in der Zusammensetzung wie in ihrem sonstigen Verhalten vollkommen dem Producte gleichen, welches beim Kochen von Cholesterylchlorid mit Silbernitrat in Alkohol ohne Zusatz von kohlensaurem Kalk direct erhalten wird.

Danach könnte man annehmen, dass bei Gegenwart von Calciumcarbonat zunächst Cholesterilen gebildet wird, an welches sich dann Salpetersäure anlagert. Dieser Auffassung widerspricht jedoch das negative Resultat einer Reihe von Versuchen, welche mit Cholesterilen verschiedener Darstellungsweise in gleicher Art angestellt worden sind.

Es muss von weiteren Studien die Aufklärung dieser Verhältnisse erwartet werden.

Moleculargewicht des sogenannten »Nitrocholesterylchlorids«.

Angeregt durch die Mittheilungen von v. Baeyer[1] über die von Villiger ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen von Nitrosokörpern der Terpen-Gruppe haben wir auch das von Preis und Raymann[2] zuerst gewonnene und in unserer ersten Abhandlung[3] besprochene sogenannte »Nitrocholesterylchlorid« der Molecularbestimmung unterzogen. Bevor wir jedoch diese und die anderen im Vorstehenden mitgetheilten Bestimmungen dieser Art ausführten, prüften wir die Brauchbarkeit des Naphtalins, das fast ausschliesslich verwendet wurde, für die Ermittlung der Moleculargrösse von Cholesterinkörpern an einer bekannten Substanz aus.[4] Wir wählten hiezu das Cholesterylchlorid, das folgende Werthe lieferte:

	Substanz	Naphtalin	Erniedrigung	Moleculargewicht	
	g	*g*		gefunden	berechnet
I.	0·5935	10	1·01°	412	402·37
II.	0·9876	10	1·66°	416	

Das »Nitrocholesterylchlorid« ergab folgende Resultate:

	Substanz	Naphtalin	Erniedrigung	Moleculargewicht	
	g	*g*		gefunden	berechnet
I.	0·1543	15	0·162°	444	449·37
II.	0·3220	15	0·372°	404	
III.	0·5057	15	0·557°	424	

[1] Ber. XXVIII, 651.

[2] Ber. XII, 224.

[3] Monatsh. XV, S. 105.

[4] S. a. Abel, Monatsh. XI, 67.

Dem »Nitrocholesterylchlorid« kommt somit die einfache, für $C_{27}H_{44}ClNO_2$ berechnete Moleculargrösse zu.

Gleichzeitig mit den im Vorhergehenden beschriebenen Studien über die Cholesterilene haben wir auch Versuche begonnen, die Aufschliessung des Cholesterin-Molecüls auf dem Wege der successiven Oxydation zu bewerkstelligen. Ohne hier noch näher auf die in einer nächsten Abhandlung mitzutheilenden Resultate einzugehen, wollen wir nur erwähnen, dass es gelungen ist, dem Cholesterin noch nahestehende, zum Theil krystallisirte neue Körper zu erhalten, von denen wir besonders eine Substanz hervorheben wollen, welche ein schönes, in goldgelben Nadeln krystallisirendes Hydrazon liefert und die wir als ein Keton auffassen.

XXVII. SITZUNG VOM 19. DECEMBER 1895.

Erschienen ist der 62. Band (Jahrgang 1895) der Denkschriften dieser Classe, ferner die daraus veranstaltete Collectivausgabe der Tiefseeberichte (IV. Reihe).

Der Secretär legt das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag übersendete Werk: »Die Liparischen Inseln. V. Filicuri« vor.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt 9 Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Herrn Albin Keiter: »Über die Tragkraft stabförmiger Elektromagnete«.

Herr Prof. L. Mrazec von der Universität in Bukarest übersendet eine Mittheilung: »Über die Anthracitbildungen des südlichen Abhanges der Südkarpathen«.

Herr Victor Grünberg, Assistent der Lehrkanzel für Physik an der k. k. technischen Hochschule in Brünn, übersendet eine Mittheilung über einen leichttransportablen Apparat für den Petrographen zur raschen Bestimmung des specifischen Gewichtes eines Minerals (Gesteins).

Das w. M. Oberbergrath Dr. E. v. Mojsisovics legt eine gemeinsam mit den Herren Prof. Dr. W. Waagen und Dr. C. Diener ausgeführte Arbeit: »Entwurf einer Gliederung der pelagischen Sedimente des Triassystems« vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium von Dr. W. Meyerhoffer: »Über reciproke Salzpaare. I. Theorie der reciproken Salzpaare mit besonderer Berücksichtigung von Salmiak und Natriumnitrat«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht eine Abhandlung: »Über das Nichtverschwinden der Dirichlet'schen Reihen mit reellen Gliedern«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung der Herren Regierungsrath Dr. J. M. Eder und E. Valenta in Wien: »Über drei verschiedene Spectren des Argon«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln, V. Filicuri. Prag, 1895; Folio.

Vlaicu Arseniu, Merceologia si Technologia pentru scolele comerciale, profesionale si studiu privat. Brasov, 1895; 8°.

Über reciproke Salzpaare.

(I. Abhandlung.)

Theorie der reciproken Salzpaare, mit besonderer Berücksichtigung von Salmiak und Natriumnitrat

von

Dr. **W. Meyerhoffer.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Schon seit mehreren Jahren habe ich mich mit der Erforschung der Gleichgewichtszustände befasst, welche zwischen zweien, einer doppelten Umsetzung fähigen Salzen, wie Chlorkalium und Bromnatrium, auftreten können, wenn dieselben in Berührung mit Wasser gebracht werden. Einzelne Mittheilungen sind schon an verschiedenen Orten [1] in die Öffentlichkeit gebracht worden. Wie wohl nun der experimentelle Theil der Untersuchung noch lange nicht zum Abschluss gebracht worden ist, so wünsche ich doch die gewonnenen Resultate zu veröffentlichen, einerseits weil ich voraussichtlich in der nächsten Zeit nicht zur Wiederaufnahme speciell dieser Arbeit gelangen werde, dann aber weil auch von anderer Seite an dieses Gebiet herangetreten worden ist.

I. Reciproke Salzpaare im festen Zustande.

Bezeichnet man die beiden Salzpaare, die wechselseitig aus einander durch doppelte Umsetzung entstehen können, wie z. B. KCl, NaBr und KBr, NaCl als »reciproke Salz-

[1] Phasenregel; Leipzig und Wien, 1893, S. 60. Naturforschercongress in Nürnberg 1893; Meeting British Association in Oxford 1894.

paare«, so lässt sich mit van't Hoff[1] sagen, dass bei einer beliebigen Temperatur das eine Salzpaar stabil, das andere aber labil ist und allmälig in das erstere übergehen muss. Nur bei einer Temperatur »Umwandlungstemperatur« genannt, können alle vier Salze nebeneinander coexistiren. Jenseits dieser Temperatur verhalten sich die beiden Salzpaare entgegengesetzt, das früher labile ist nun stabil, und das stabile labil. Dieser grundlegende Satz von van't Hoff, der übrigens auch aus der Phasenregel von Willard Gibbs abgeleitet werden kann, findet nun eine Erweiterung darin, dass zu beiden Seiten der Umwandlungstemperatur nicht bloss je ein reciprokes Salzpaar, sondern auch noch je zwei Gruppen von je drei Salzen im stabilen Zustande existenzfähig sind. Im oben gewählten Falle ist also etwa nicht bloss KCl+NaBr, sondern auch die Gruppen KCl+NaBr+KBr und KCl+NaBr+NaCl bei allen Temperaturen bis zum Umwandlungspunkt im stabilen Gleichgewicht befindlich. Es wird sich sehr empfehlen für solche Gruppen von drei Salzen einen eigenen Namen einzuführen, da sie im Kapitel von den reciproken Salzen eine grosse Rolle spielen. Man könnte sie als eine »Salztriade« bezeichnen. Demnach ist es für diese Gleichgewichtszustände charakteristisch, dass bei einer beliebigen Temperatur zwei Salztriaden stabil, die beiden anderen aber labil sind. Van't Hoff's Salz ist in dieser Regel bereits enthalten, denn die Stabilität von drei festen Salzen bedingt auch die zweier von ihnen.

Ein Beispiel für einen solchen Fall ist mir nicht bekannt. Bei der enormen Langsamkeit, mit welcher sich Umwandlungen im absolut trockenen Zustande vollziehen, dürfte die experimentelle Realisirung eines solchen Beispieles auf grosse Schwierigkeiten stossen. Es sei mit Ostwald[2] bemerkt, dass solche Umwandlungen thermochemisch verfolgbar wären.

Ich will nicht unterlassen, hier darauf hinzuweisen, dass vielleicht Betrachtungen dieser Art in der Geologie eine Rolle zu spielen berufen sind. In der Natur, die mit langen Zeiträumen und grossen Temperaturdifferenzen arbeitet, sind

[1] Van't Hoff, Etudes de dynamique chimique, p. 145.

[2] Ostwald, Lehrbuch, I, 949; 1891.

reciproke Umwandlungen sicher vorhanden, und in einzelnen Fällen, die bei eingehender Untersuchung sicherlich vermehrt werden würden, kennt man schon jetzt die Existenz von Salztriaden bei gleichzeitiger Abwesenheit des vierten Salzes. So ist das System $NaCl + MgSO.7H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur stabil, und dementsprechend findet man in den Salzlagern von Stassfurt, wo übrigens die Verhältnisse durch das Auftreten von Doppelsalzen minder durchsichtig werden, neben NaCl und hydratischem $MgSO_4$ wohl $MgCl_2$, aber kein Na_2SO_4.[1]

II. Reciproke Salzpaare in Berührung mit Wasser.

Die nun folgenden Betrachtungen sollen sich auf die Phasenregel stützen. Um nicht zu weitläufig zu werden, sei auf das betreffende Kapitel der »Phasenregel«[2] verwiesen.

Folgende Sätze ergeben sich leicht:

1. Der Umwandlungspunkt der reciproken Salzpaare ist im Sinne der Phasenregel ein Sextupelpunkt, weil daselbst sechs Phasen, nämlich die vier Salze, Lösung und Dampf coëxistiren.

2. Wie in jedem Sextupelpunkt treffen auch hier sechs sogenannte »vollständige Gleichgewichte« (Roozeboom) ein, die aus je fünf Phasen bestehen. Diese sind (wobei eine Triade drei Phasen vorstellt):

a) Erste Salztriade, Lösung, Dampf.
b) Zweite Salztriade, Lösung, Dampf.
c) Dritte Salztriade, Lösung, Dampf.
d) Vierte Salztriade, Lösung, Dampf.
e) Vier Salze, Lösung (ohne Dampf).
f) Vier Salze, Dampf (ohne Lösung).

Lassen wir die beiden letzten Gleichgewichte als vorläufig minder wichtig bei Seite. Die vier ersten stellen gesättigte Lösungen mit je drei Salzen als Bodenkörpern vor. Im Sextupel-

[1] F. Bischof (die Steinsalzwerke bei Stassfurt, Halle, 1864, S. 38) gibt eine Tabelle sämmtlicher in Stassfurt auftretender Salze, unter denen das Na_2SO_4 nicht vertreten ist, während die anderen drei Salze theils frei, theils als Doppelsalze vorkommen.

[2] S. 60.

punkt stossen daher vier gesättigte Lösungen zusammen, von denen zwei nach der einen, und zwei nach der anderen Temperaturrichtung sich erstrecken, während die Zusammensetzung der Triaden durch die Bedingung gegeben ist, dass auf jeder Temperaturseite nur ein reciprokes Salzpaar auftreten darf.[1]

Um die Lage eines Sextupelpunktes festzustellen, wird es genügen, zwei von diesen vier gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen herzustellen und zu analysiren. Ihr Schnittpunkt ist die Temperatur des Sextupelpunktes. Im Übrigen können natürlich auch alle anderen Methoden zur Bestimmung multipler Punkte zur Anwendung kommen, so die Dilatations- und die Dampfspannungsmethode, ferner die von Cohen[2] eingeführte, vielversprechende Methode der Umwandlungselemente.

Es wäre von Interesse gewesen, einen Sextupelpunkt zu realisiren, zumal bisher noch keiner genau studirt worden ist. Zwar hat van't Hoff[3] einige solcher Punkte dilatometrisch zu bestimmen versucht, allein bei den von ihm als Umsetzungen betrachteten Vorgängen treten Doppelsalze auf, und es wird hier eine ganz andere Auslegung am Platze sein.

Es ist mir aber auch nicht gelungen einen Sextupelpunkt aufzufinden. Ich wählte das Salzpaar $NaNO_3 + NH_4Cl$, welches bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist und untersuchte die Zusammensetzung der beiden Lösungen mit den Bodenkörpern

1. $NaNO_3 + NH_4Cl + NaCl$
2. $NaNO_3 + NH_4Cl + NH_4NO_3$

von unterhalb 0°—100°. Innerhalb dieses Intervalls zeigen aber die beiden Löslichkeiten keine Convergenz, und wenn man auch, aus später anzugebenden Gründen, anzunehmen hat, dass die Umwandlung bei höheren Temperaturen erfolgt, so ist doch soviel sicher, dass schon viel früher der Schmelz-

[1] Van't Hoff, Zeitschr. physikal. Chemie, *3*, 482; 1889.

[2] Cohen, Zeitschr. physikal. Chemie, *19*, 53; 1894.

[3] Van't Hoff, Zeitschr. physikal. Chemie, *1*, 176; 1887; *3*, 482; 1889.

punkt des NH_4NO_3 erreicht werden wird. Ich verzichte daher vorläufig auf die Mittheilung des Zahlenmateriales und werde nur einige allgemeinere Daten angeben.

III. Discussion der Löslichkeitsbestimmungen.

In dem Maasse als sich die Bodenkörper einer gesättigten Lösung vermehren, werden die Verhältnisse dieser complicirter, die Löslichkeitsbestimmung schwieriger und die Discussion subtiler.

Bei einer Lösung mit drei Bodenkörpern sind vier unabhängige Analysen zur Ermittlung der Zusammensetzung nöthig, entsprechend der Anzahl von vier sogenannten »Stoffen«, aus welchen die Phasen aufgebaut sind. Es läuft auf dasselbe hinaus, ob man als Stoffe NH_4, Na, Cl und H_2O oder NH_4Cl, $NaNO_3$, NH_4NO_3 und H_2O betrachtet. Im ersteren Falle ist NO_3 durch die Gleichung

$$NH_4 + Na = Cl + NO_3,$$

im letzteren NaCl durch die Gleichung

$$NH_4Cl + NaNO_3 = NH_4NO_3 + NaCl$$

eindeutig bestimmt. Drückt man die Zusammensetzung der Lösung in NH_4, Cl, Na und H_2O aus, so liegt die Eigenthümlichkeit vor, dass ein Bestandtheil der Lösung, nämlich NO_3, gar nicht erwähnt wird. Wählt man hingegen drei Salze und H_2O, um die Analyse der Lösung wiederzugeben, so kann man auf negative Mengen von Salzen z. B. NH_4NO_3 stossen, falls man eine Lösung betrachtet, deren Analyse die Zusammensetzung $NaNO_3 + NH_4Cl + NaCl$ ergibt. Mit einer graphischen Darstellung liessen sich nun zwar solche negative Mengen allenfalls vereinen, aber für gewöhnlich würde sich doch empfehlen dieser wenig anschaulichen Auffassung aus dem Wege zu gehen. Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit bleibt es ganz gleichgiltig, welche Wahl wir treffen, zumal die graphische Darstellung noch unterbleibt.

Es fragt sich nun noch nach einem Namen für die Gruppen NH_4, Cl, Na und NO_3. Da es sich um wässerige Lösungen handelt, so wäre es naheliegend, den Ausdruck »Ionen« zu

gebrauchen. Dagegen spricht aber, dass nur ein Theil der Molekeln dissociirt ist und der Begriff der Ionen Eigenschaften in sich schliesst, welche hier nicht discutirt werden. Es ist also besser von »Äquivalenten« zu reden, welcher Ausdruck lediglich ein analytisches Resultat wiedergibt.

Sieht man vom Wasser ab, so kann die Zusammensetzung unserer Lösungen durch eine Ungleichung von der Form

$$A < B < C < D$$

wiedergegeben werden. In derselben bedeuten die vier Buchstaben die Äquivalente. Hiebei müssen entweder die beiden äusseren oder die beiden Mittelglieder Säuren- oder Basen-Äquivalente darstellen.

Die Ungleichung kann lauten

$$Na < Cl < NO_3 < NH_4$$

oder

$$Na < NO_3 < Cl < NH_4 \text{ etc. etc.}$$

und man sieht, dass im Ganzen nur acht Ungleichungen möglich sind, weil immer gelten muss

$$Na + NH_4 = Cl + NO_3.$$

Diese acht Ungleichungen geben sämmtliche Lösungen des Systems wieder. Zu ihnen kommen allerdings noch die speciellen Fälle, in welchen ein, zwei oder alle drei Ungleichheitszeichen in Gleichheitszeichen übergehen.

Man kann aus der Kenntniss der gesättigten Lösung allein niemals einen Rückschluss auf die Salztriade ziehen, welche die Bodenkörper bildet. Selbst wenn zwei von den drei festen Salzen bekannt sind, kann das dritte noch unbestimmt sein. Ein Beispiel wird dies zeigen. Angenommen die Ungleichung lautete

$$Cl < Na < NH_4 < NO_3$$

und wir wüssten, dass $NH_4Cl + NaNO_3$ Bodenkörper sind. NO_3 muss in der Lösung am stärksten vertreten sein. Es kann nun entweder noch NH_4NO_3 am Boden liegen und in Lösung gegangen sein, es kann aber auch NaCl am Boden vorhanden sein. Der scheinbare Widerspruch, dass nun durch

das in Lösunggehen von NaCl Na grösser sein müsste als NO_3, klärt sich dahin auf, dass ein Bodenkörper nicht nothwendig in Lösung gehen muss. In der That ist bei einer solchen Lösung aus $NH_4Cl + NaNO_3$ durch Umsetzung NH_4NO_3 gebildet und gelöst worden, während die äquivalente Menge NaCl abgeschieden wurde.

Auch geht dies aus der Überlegung hervor, dass beim Sextupelpunkt alle vier Lösungen mit je einer Salztriade am Boden dieselbe Ungleichung aufweisen.

Vergleicht man die Ungleichungen zweier Lösungen von je einer Salztriade, in der dasselbe reciproke System vorkommt, z. B. von

$$NaNO_3 + NH_4Cl + NaCl \qquad I)$$

und

$$NaNO_3 + NH_4Cl + NH_4NO_3 \qquad II)$$

bei verschiedenen Temperaturen von dem — in diesem Falle nicht existirenden — Sextupelpunkte abwärts, so kann man die Lage eines anderen wesentlichen Punktes erfahren. Hiezu genügt es, Na mit NO_3 oder NH_4 mit Cl zu vergleichen, also zwei Äquivalente, die zu einem Gliede des bei dieser Temperatur stabilen Salzpaares zusammentreten.

Es sei beim Sextupelpunkt für I also auch für II

$$Na < NO_3.$$

Dann tritt für alle Temperaturen, bei denen dies Verhältniss gilt, der vorhin erwähnte Fall ein, dass bei Lösung I das NaCl, welches neben $NaNO_3$ und NH_4Cl am Boden liegt, nicht in Lösung gegangen sein kann. Denn dann müsste $Na > NO_3$ sein, welche auch die Einzellöslichkeiten von $NaNO_3$ und NH_4Cl sein mögen. Es muss vielmehr neues NaCl unter Lösung von NH_4NO_3 ausgefallen sein.

Die Thatsache, dass in beiden Fällen dasselbe Ungleichheitszeichen vorliegt, hat zur Folge, dass bei diesen Temperaturen eine gesättigte Lösung des reciproken Salzpaares allein unmöglich ist. Denn gesetzt, sie bestünde, so wäre bei ihr $Na = NO_3$. Durch Zugabe von NaCl würden wir jetzt System I realisirt haben, bei dem aber laut Annahme $Na < NO_3$, während hier, auch wenn noch so wenig NaCl in

Lösung geht, entstehen müsste $Na > NO_3$. Die Sache verhält sich so, dass das reciproke Salzpaar, mit H_2O in Berührung gebracht, solange NaCl abscheidet, bis der Werth $Na < NO_3$ erreicht wird. In Analogie mit den Doppelsalzen kann man hier von einem Umwandlungsintervall des reciproken Salzpaares sprechen, innerhalb dessen eine gesättigte Lösung nicht (oder wenigstens nicht im stabilen Zustande) bestehen kann. Dieses Intervall endigt beim Punkte $Na = NO_3$. Von hier beginnt die Lösung $NaNO_3 + NH_4Cl$, sie hat daselbst genau dieselbe Zusammensetzung wie System I. Unterhalb dieser Temperatur ist

bei System I . . . . . $Na > NO_3$,
bei $NaNO_3 + NH_4Cl$ . . . . . $Na = NO_3$,
bei System II . . . . . $Na < NO_3$.

In unserem Falle liegt dieser Punkt — den man mit Rücksicht darauf, dass sich in ihm zwei Systeme mit verschiedener Stoffzahl kreuzen, Systempunkt zu nennen vorgeschlagen hat — bei 5·5°. Von da ab aufwärts ist sowohl bei I als bei II stets $Na < NO_3$, und demgemäss lässt $NaNO_3 + NH_4Cl$ in Berührung mit Wasser NaCl absetzen. Unterhalb dieser Temperatur konnte dagegen die Löslichkeit dieses Systems bestimmt werden, während bei System I nunmehr $Na > NO_3$ geworden ist.

Der Übertritt in das Umwandlungsintervall drückt sich also in der Äquivalentenungleichung durch einen Wechsel der Endglieder Na und NO_3, also auch in dem damit nothwendig verbundenen Wechsel der Anfangsglieder Cl und NH_4 aus. Wechseln jedoch bei irgend einer Temperatur die beiden Mittelglieder ihre Plätze, so bezeichnet das keinen für das Gleichgewicht charakteristischen Punkt, sondern drückt lediglich eine Verschiebung der Grössenverhältnisse der Äquivalentenmengen in der Lösung aus. Es sei noch hinzugefügt, dass auch dem Wechsel der End- respective Anfangsglieder lediglich eine solche Bedeutung zukommen kann, falls nämlich die beiden ihre Plätze tauschenden Glieder kein Salz des reciproken Salzpaares bilden. Dies wäre der Fall, wenn z. B. bei irgend einer Temperatur

$$Na < Cl < NO_3 < NH_4$$

in

$$Cl < Na < NH_4 < NO_3$$

übergeht.

Da der Sextupelpunkt hier nicht realisirt werden konnte, so war es auch unmöglich einen analogen Systempunkt für das System $NaCl+NH_4NO_3$ nachzuweisen. Führt man aber dieselbe Überlegung für Na und Cl durch, so ergibt sich, dass auch noch ein solch zweiter Punkt existiren muss, und wir gelangen zu folgenden Sätzen:

Nach jeder Seite des Sextupelpunktes erstreckt sich ein Umwandlungsintervall je eines reciproken Salzpaares. Die Lösung eines solchen ist daher bis zu einem gewissen Abstand von dem Punkte unmöglich. Das Umwandlungsintervall hört auf, wenn die beiden Bestandtheile eines zum betreffenden reciproken Salzpaare gehörigen Salzes gleichviele Äquivalente in der Lösung aufweisen.

In dieser Beziehung verhalten sich die reciproken Salze ganz wie die Doppelsalze. Fasst man das System ($NaNO_3+$ $+NH_4Cl$) als ein Doppelsalz auf, so sind als dessen Componenten NaCl und NH_4NO_3 zu betrachten. Auch Doppelsalze können von ihrem Umwandlungspunkt (Quintupelpunkt) bis zum Ende des Umwandlungsintervalls keine reine Doppelsalzlösung bilden, spalten vielmehr in Berührung mit Wasser eine Componente ab, wie hier ($NaNO_3+NH_4Cl$). Nur existiren hier gleichsam zwei Doppelsalze, also auch zwei Umwandlungsintervalle.

IV. Über die beiden verschiedenen Arten von gesättigten Lösungen, und über Einengungen bei constanter Temperatur.

Die beiden gesättigten Lösungen, die während des Umwandlungsintervalles, sei es von Doppelsalzen, sei es von reciproken Salzpaaren, bestehen, stellen zwei völlig von einander verschiedene Typen dar. Die eine (System $NaNO_3+NH_4Cl+$ $+NH_4NO_3$) erhält man durch Auflösen der betreffenden Salztriade in Wasser. Die andere entsteht dadurch, dass das Wasser aus der Lösung von $NaNO_3+NH_4Cl$ das NaCl theilweise ausstösst und mithin die entsprechende Menge von NH_4NO_3 in

Lösung zurückbehält. Die erstere entsteht daher durch ein blosses in Lösunggehen der Salze, die zweite aus einer daneben noch auftretenden Zersetzung. Bei der ersten Gattung haben also Lösung und Bodensalze analoge Zusammensetzung, bei der zweiten nicht.

Ich werde daher die Lösungen ersterer Art congruent gesättigt, die zweite incongruent gesättigt nennen. Es ist bei congruent gesättigten Lösungen immer möglich, aus bestimmten Quantitäten der Bodenkörper nebst einer gewissen Menge Wassers[1] eine genau gesättigte Lösung herzustellen, während dies bei incongruent gesättigten Lösungen niemals der Fall ist. Das System $NaNO_3+NH_4Cl+NH_4NO_3$ bildet congruent gesättigte, das System $NaNO_3+NH_4Cl+NaCl$ bildet von 5·5° aufwärts incongruent gesättigte Lösungen. Drückt man die Zusammensetzung der Lösung durch eine Äquivalentenungleichung aus, so ist die Lösung congruent gesättigt, wenn das grösste Äquivalentglied dieser Ungleichung in der am Boden liegenden Salztriade zweimal vertreten ist. Kommt aber dieses Glied in jener Triade nur einmal vor, so ist die Lösung incongruent gesättigt. Bei beiden obigen Salztriaden ist in der gesättigten Lösung NO_3 am grössten (bei der zweiten erst von 5·5° aufwärts). Nun kommt in der ersten NO_3 zweimal vor, nämlich als $NaNO_3$ und NH_4NO_3, in der zweiten bloss einmal, nämlich als $NaNO_3$. Demgemäss ist auch die Lösung des ersten Systems congruent, die des zweiten incongruent gesättigt.

Der Unterschied beider Arten von Lösungen tritt besonders bei der isothermischen Einengung hervor.[2] Ob in Berührung mit den festen Salzen, oder von ihnen getrennt, immer werden die congruenten Lösungen durch Einengung bei constanter Temperatur dieselben Bodenkörper absetzen, durch deren Auflösung sie entstanden sind. Die Lösung des Systems $NaNO_3+$ $+NH_4Cl+NH_4NO_3$ wird also diese drei Körper absetzen, desgleichen unter 5·5° das System $NaNO_3+NH_4Cl+NaCl$, bei

[1] Bei Hydraten — man denke an das $CaCl_2$, $6H_2O$ — sind auch Fälle denkbar, in denen diese H_2O-Menge eine negative ist.

[2] Über das analoge Verhalten von Doppelsalzen vergl. man: Zeitschr. für physikalische Chemie, *9*, 644, 1892 und Phasenregel S. 48.

welchem ja dann $Na > NO_3$. Auch die unterhalb dieser Temperatur mögliche gesättigte Lösung des Systems $NaNO_3 + NH_4Cl$ wird sich ebenso verhalten. Welche Mengen beim Einengen abgesetzt werden, geht natürlich aus einer Löslichkeitsbestimmung hervor.

Anders aber steht es mit den incongruenten Lösungen des Systems $NaNO_3 + NH_4Cl + NaCl$ oberhalb 5·5°. Auch hier müssen bei Wasserentziehung die gelösten Körper zu Boden sinken, in der Lösung ist aber $Na < NO_3$, es kann mithin, da wir uns im Stabilitätsgebiet von $NaNO_3 + NH_4Cl$ befinden, und folglich das andere System $NaCl + NH_4NO_3$ bei dieser Temperatur nicht auftreten darf, einzig $NaNO_3 + NH_4Cl + NH_4NO_3$ zur Ausscheidung gelangen.

Jetzt müssen aber hier zwei Fälle unterschieden werden, je nachdem nämlich die Einengung in Gegenwart oder in Abwesenheit der drei Bodenkörper $NaNO_3 + NH_4Cl + NaCl$ vorgenommen wird.

1. Sind diese festen Salze am Boden, so werden durch die Ausscheidung die beiden ersteren derselben, nämlich $NaNO_3 + NH_4Cl$ direct vermehrt. Das ebenfalls austretende NH_4NO_3 muss sich mit dem NaCl zu neuen Mengen von $NaNO_3 + NH_4Cl$ umsetzen und wenn genügend NaCl vorhanden ist, wird schliesslich die ganze Lösung zu einem Gemenge von $NaNO_3 + NH_4Cl + NaCl$ erstarren. Verschwindet aber das NaCl durch Umwandlung noch bevor die Lösung ganz eingetrocknet ist, so hört auch in demselben Moment die Lösung auf eine gesättigte zu sein, im Sinne der Phasenregel sind nur noch vier Phasen vorhanden, es kann daher die variable Phase, hier die Lösung, bei derselben Temperatur unendlich viele verschiedene Zusammensetzungen aufweisen. Während es das Kennzeichen der gesättigten Lösungen ist, dass durch Einengung bei constanter Temperatur, insolange die Bodenkörper erhalten bleiben, die Zusammensetzung der Lösung eine unveränderliche ist, ändert eine ungesättigte Lösung, die nach der Terminologie von Bakhuis Roozeboom ein unvollständiges Gleichgewicht ersten Grades darstellt, bei Wasserentziehung fortwährend ihre Zusammensetzung. Sehen wir nun zu, wohin wir bei fortgesetzter Wasserentziehung gelangen.

Betrachten wir noch einmal unseren Complex (Bodenkörper+Lösung) in jenem Momente, in dem das NaCl gerade vom Boden verschwand. In der Lösung ist NO_3 am grössten. Sie muss daher die drei Salze $NaNO_3+NH_4Cl+NH_4NO_3$ enthalten. Da die beiden ersteren Salze ausserdem noch als feste Salze am Boden vorhanden sind, so ist es klar, dass bei gänzlicher Eintrocknung eben jene drei Salze schliesslich zurückbleiben müssen. Es muss also mindestens vor dem Weggang der letzten Wassertheilchen eine gesättigte Lösung des Systems $NaNO_3+NH_4Cl+NH_4NO_3$ entstanden sein. Wie eben erwähnt, ist dies eine congruent gesättigte Lösung, und dieselbe wird in dem Momente entstanden sein, in welchem während des Verlaufes der Wasserentziehung gleichzeitig nebeneinander diese drei Salze gemeinschaftlich als Bodenkörper auftreten. Wir wissen ja, dass bei Einengung congruent gesättigter Lösungen lediglich eine Vermehrung sämmtlicher Bodenkörper in dem aliquoten Masse, in dem sie in der Lösung vorhanden sind, eintritt. Von Interesse ist daher für uns nur jener Punkt, in welchem die obigen drei Salze zuerst gemeinschaftlich am Boden erscheinen. Das bisher Gewonnene lässt sich also dahin zusammenfassen, dass wir, von einer incongruenten Lösung ausgehend, durch isothermische Einengung über ein unvollständiges Gleichgewicht ersten Grades schliesslich zu einer congruent gesättigten Lösung kamen.[1]

Während des unvollständigen Gleichgewichtes, das also in jenem Momente begann, in welchem das NaCl gerade vom Boden verschwand, änderte sich die Lösung continuirlich, bis sie die Zusammensetzung der gesättigten Lösung des Systems $NaNO_3+NH_4Cl+NH_4NO_3$ erlangte, was, wie erwähnt, in jenem Momente eintrat, in welchem eben diese drei Salze zuerst gemeinschaftlich als Bodenkörper auftraten.

In den beiden gesättigten Lösungen, die den Anfang und den Schluss der variablen Periode der Lösung darstellen, ist $NO_3>Na$, mit anderen Worten, dass neben $NaNO_3$ sich auch NH_4NO_3 in Lösung befindet. Es ist aber, bezogen auf eine

[1] Aus einer incongruent gesättigten Lösung kann daher, wie das Beispiel zeigt, eine congruent gesättigte Lösung entstehen, aber niemals umgekehrt.

gleiche Menge H_2O, im System I ($NaNO_3+NH_4Cl+NaCl$) bei allen untersuchten Temperaturen weniger NH_4NO_3 enthalten, als im System II ($NaNO_3+NH_4Cl+NH_4NO_3$). Dies ist ja auch leicht erklärlich, da NH_4NO_3 beim System I erst von 5·5° auftritt — früher ist ja NaCl in Lösung vorhanden — während bei derselben Temperatur beim System II schon eine beträchtliche Menge NH_4NO_3 gelöst ist, überdies NH_4NO_3, welches im System II als Bodenkörper auftritt, eine mit der Temperatur rasch anwachsende Löslichkeit besitzt. Der Übergang vom System I zum System II kann also nur dadurch vor sich gehen, dass sich das Wasser an NH_4NO_3 anreichert, was durch Verdampfen von Wasser bei gleichzeitigem in Lösungbleiben von NH_4NO_3 erreicht wird. Während der variablen Periode der Einengung wird mithin niemals NH_4NO_3, sondern höchstens die beiden anderen Salze ($NaNO_3+NH_4Cl$) ausgeschieden werden.

Bezeichnen wir die Anzahl Moleküle NH_4NO_3, bezogen auf 100 Moleküle H_2O in der gesättigten Lösung des Systems I mit c_1, die der gesättigten Lösung des Systems II mit c_2, so haben wir bei der Eintrocknung drei Perioden zu unterscheiden:

a) Austritt von $NaNO_3+NH_4Cl$ unter Verschwinden von NaCl; $NH_4NO_3 =$ constant $= c_1$.

b) Alleiniger Austritt von $NaNO_3+NH_4Cl$; NH_4NO_3 wachsend von c_1 bis c_2.

c) Austritt von $NaNO_3+NH_4Cl+NH_4NO_3$; $NH_4NO_3 =$ $=$ constant $= c_2$.

Die Periode *(b)* verlangt noch einige Bemerkungen. Drückt man die Zusammensetzung der Lösung des Systems I ($NaNO_3+$ $+NH_4Cl+NaCl$) sowie die des Systems II ($NaNO_3+NH_4Cl+$ $+NH_4NO_3$) in Salzen aus, so erhalten wir in 100 Molekülen H_2O für I etwa Mol.

$$a_1 NaNO_3+b_1 NH_4Cl+c_1 NH_4NO_3$$

und für II entsprechend

$$a_2 NaNO_3+b_2 NH_4Cl+c_2 NH_4NO_3.$$

Nun ist c_2 grösser als c_1. a_2 und b_2 können grösser sein als a_1 und b_1, aber dies ist nicht nothwendig der Fall und hängt von der Temperatur ab. Jedenfalls wird nun bei der Verdampfung des Wassers der Wert von c_1, welcher die Moleküle

NH_4NO_3 auf 100 Moleküle Wasser bedeutet, steigen, da ja kein NH_4NO_3 austritt. Und zwar wird dieser Wert so lange wachsen, bis dieser den Wert von c_2 erreicht hat. Was die Verschiebung von a_1 zu a_2 und b_1 zu b_2 anbelangt, so ist zunächst klar, dass wenn a_1 und b_1 grösser sind als a_2 und b_2, im Verlaufe der Einengung $NaNO_3$ und NH_4Cl austreten müssen, erstens weil von vornherein mehr von ihnen in der Lösung I vorhanden war, zweitens weil ein Theil des Wassers verdampfte. Diese beiden hier nach einer Richtung wirkenden Ursachen treten aber einander entgegen, falls a_2 und b_2 grösser sind als a_1 und b_1. Hier kann also der Fall eintreten, dass während der Einengung und bevor NH_4NO_3 sich auszuscheiden beginnt, beide Salze aus der Lösung treten, es ist aber auch der Fall denkbar, dass namentlich ein Salz (vielleicht auch alle beide) beim Eindampfen aus den am Boden vorhandenen in Lösung gehen. Im letzteren Falle sind, da die Menge der Bodenkörper $NaNO_3+NH_4Cl$ eine willkürliche ist, neue Complicationen dadurch denkbar, dass das eine oder alle beide Salze früher aufgezehrt werden, ehe der Wert von c_1 den von c_2 erreicht hat. Aber mit Rücksicht darauf, dass hier das Experiment noch so weit von der Theorie entfernt ist, will ich die Discussion dieser Fälle hier nicht vornehmen. In den meisten Beispielen werden wohl beide Salze austreten.

2. Liegt bei Beginn der Einengung keinerlei festes Salz am Boden, so verläuft die Eintrocknung in nur zwei Perioden. Zunächst wird $NaNO_3+NH_4Cl$ ausfallen bei variabler Lösung. Schliesslich tritt auch noch NH_4NO_3 bis zum vollständigen Festwerden hinzu.

Es sei von Neuem auf die grosse Analogie mit den Doppelsalzen hingewiesen, welche sich genau in derselben Weise verhalten.[1]

Trocknet eine an $NaNO_3+NH_4Cl+NaCl$ gesättigte und von den festen Körpern befreite Lösung bei Zimmertemperatur ein, so sieht man nur $NaNO_3+NH_4Cl$ zur Ausscheidung gelangen. Sehr gut verfolgt man dies unter dem Mikroskop, wo man neben einzelnen vielflächigen, oder skelettförmigen Salmiak-

[1] Vergl. Anmerkung 2, S. 849.

kryställchen, die dünnen rhomboëdrischen Täfelchen von $NaNO_3$ erscheinen sieht. Oberhalb 5·5° erscheint NaCl niemals. Bei 0° hingegen erscheinen unter dem Mikroskope beim Eintrocknen seine grossen und meist undurchsichtigen Würfel. Aus der Lösung des zweiten Systems scheiden sich sofort neben $NaNO_3$ und NH_4Cl auch die spitzen langen Krystalle von $NaNO_3$ ab.

Noch viel mehr als die früher erwähnten Stabilitätsuntersuchungen trockener Systeme sind solche Betrachtungen, wie ich glaube, geeignet, Fragen von wichtigem, geologischem Interesse der Lösung näher zu bringen. Die Bildung der Salzlager in Stassfurt, Wieliczka und an anderen Orten, sofern sie auf maritimen Ursprung zurückzuführen sind, können nicht eher eine detaillirte Erklärung erhalten, ehe die Löslichkeit und Gleichgewichtsverhältnisse der im Meere vorhandenen Salze einer systematischen Untersuchung unterworfen werden. Erst muss festgestellt werden, welche Gruppirung die Äquivalente im festen Zustande einnehmen, d. h. zu welchen Bodenkörpern die Meersalze sich bei der Verdampfung niederschlagen. Isothermische Einengungsversuche werden uns dann lehren, wie die Zusammensetzung des Meerwassers bei Anwesenheit der Bodenkörper variirt, und ob und welche Veränderungen, wie Krystallwasserverlust, Doppelsalzbildung und ähnliche Umwandlungen durch die successive Veränderung der Lösung eintreten, bis endlich das Wasser unter Hinterlassung des stabilen Systems völlig entwichen ist. Drei Punkte sind es wesentlich, die eine solche Untersuchung erschweren. Erstens gehen und giengen die salzbildenden Processe nicht bei streng constanter Temperatur vor sich, und diese Verschiedenheit äussert sich in den wechselnden Mengen der abgesetzten Bodenkörper, und hie und da, falls man dadurch in neue Stabilitätsregionen gelangt, auch im Auftreten ganz neuer fester Phasen. Zweitens besteht das Meerwasser nicht bloss aus einem reciproken Salzpaar, sondern enthält noch dritte und vierte Verbindungen; ferner treten die im Meere befindlichen Salze auch zu gleichjonigen Doppelsalzen, wie Tachhydrit $2MgCl_2 . CaCl_2 . 12H_2O$ zusammen und könnten auch ungleichjonige Doppelsalze von dem Typus des Kainits $MgSO_4 . KCl . 6H_2O$ vielleicht

auch isomorphe Mischungen bilden. Drittens treten noch eine ganze Reihe von im Laboratorium schwer zu realisirenden Bedingungen hinzu, wie die Veränderlichkeit des Salzgehaltes durch continuirliche Zuflüsse, die ungeheueren Drucke, die in den Meerestiefen herrschen und andere mehr.

Soll es gelingen, die Thatsachen der Salzablagerung dem Rahmen der modernen Gleichgewichtslehre einzufügen, so ist somit eine Reihe schwieriger Vorarbeiten unerlässlich. In Verfolgung dieses Zieles habe ich ein zweites, für diese Fragen wichtiges Salzpaar, $NaCl + MgSO_4.7H_2O$ in Untersuchung gezogen. Hier treten bereits zwei der angedeuteten Complicationen, nämlich die mögliche Bildung eines Doppelsalzes, des Astrakanits $MgSO_4.Na_2SO_4.4H_2O$, sowie der partielle Krystallwasserverlust des $MgSO_4.7H_2O$, auf.

Wie für den Aufbau, so sind Gleichgewichtsuntersuchungen auch für den Abbau der natürlichen Salzlager von wesentlicher Bedeutung. Die hochentwickelte und wirtschaftlich so bedeutsame Salzindustrie wird durch sie nur gewinnen und aus ihrem jetzigen Stadium empirisch festgestellter vortheilhafter Darstellungsweisen in eine Periode eines auf rein wissenschaftlichen Grundlagen ruhenden Betriebes eintreten.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CIV. BAND. ABTHEILUNG III.

JAHRGANG 1895. — HEFT I BIS X.

(MIT 14 TAFELN UND 11 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1895.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

	Seite
I. Sitzung vom 10. Jänner 1895: Übersicht	3
II. Sitzung vom 17. Jänner 1895: Übersicht	31
III. Sitzung vom 24. Jänner 1895: Übersicht	45
IV. Sitzung vom 7. Februar 1895: Übersicht	49
V. Sitzung vom 14. Februar 1895: Übersicht	51
VI. Sitzung vom 21. Februar 1895: Übersicht	53
VII. Sitzung vom 7. März 1895: Übersicht	57
VIII. Sitzung vom 14. März 1895: Übersicht	59
IX. Sitzung vom 21. April 1895: Übersicht	103
X. Sitzung vom 4. April 1895: Übersicht	107
XI. Sitzung vom 25. April 1895: Übersicht	109
XII. Sitzung vom 9. Mai 1895: Übersicht	113
XIII. Sitzung vom 16. Mai 1895: Übersicht	114
XIV. Sitzung vom 24. Mai 1895: Übersicht	115
XV. Sitzung vom 14. Juni 1895: Übersicht	119
XVI. Sitzung vom 20. Juni 1895: Übersicht	122
XVII. Sitzung vom 4. Juli 1895: Übersicht	143
XVIII. Sitzung vom 11. Juli 1895: Übersicht	146
XIX. Sitzung vom 10. October 1895: Übersicht	193
XX. Sitzung vom 17. October 1895: Übersicht	197
XXI. Sitzung vom 24. October 1895: Übersicht	229
XXII. Sitzung vom 7. November 1895: Übersicht	233
XXIII. Sitzung vom 14. November 1895: Übersicht	235
XXIV. Sitzung vom 21. November 1895: Übersicht	236
XXV. Sitzung vom 5. December 1895: Übersicht	239
XXVI. Sitzung vom 12. December 1895: Übersicht	241
XXVII. Sitzung vom 19. December 1895: Übersicht	243

Buday K., Beiträge zur Lehre von der Osteogenesis imperfecta. (Mit 6 Tafeln.) [Preis: 90 kr. = 1 Mk. 80 Pfg.] 61

Ebner V., v., Über den feineren Bau der Chorda dorsalis der Cyclostomen. (Vorläufige Mittheilung.) (Mit 1 Textfigur.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 7

Seite

Ebner V. v., Über den feineren Bau der Chorda dorsalis von *Myxine*, nebst weiteren Bemerkungen über die Chorda von *Ammocoetes*. (Mit 2 Textfiguren.) [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 124

— *V. v.*, Über den feineren Bau der Chorda dorsalis von *Acipenser*. (Mit 1 Textfigur.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] . . 149

— *V. v.*, Über den Bau der Chorda dorsalis des *Amphioxus lanceolatus*. (Mit 4 Tafeln.) [Preis: 80 kr. = 1 Mk. 60 Pfg.] 199

Kaiser W., Über einen einfachen Apparat zur Elektrolyse unter dem Mikroskope auch bei geringem Focalabstande der benützten Objective, welcher sich auch zu elektrophysiologischen Versuchen mit Infusorien und Bacterien eignet. (Mit 3 Textfiguren.) [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 17

Lartschneider J., Zur vergleichenden Anatomie des Diaphragma pelvis. (Mit 4 Tafeln.) [Preis: 1 fl. 25 kr. = 2 Mk. 50 Pfg.] 160

Lode A., Experimentelle Beiträge zur Physiologie der Samenblasen. (Mit 4 Textfiguren.) [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 33

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. I. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

I. SITZUNG VOM 10. JÄNNER 1895.

Das w. M. Herr Oberbergrath E. Mojsisovics Edler v. Mojsvár überreicht als Mitglied des internationalen Comité für die geologische Karte von Europa im Auftrage des k. k. Ministeriums für Cultus und Unterricht die erschienene I. Lieferung eines für die kaiserl. Akademie bestimmten Freiexemplares dieser Karte. (Massstab 1 : 1,500.000.)

Der Ausschuss der Gesellschaft zur Förderung der naturhistorischen Erforschung des Orients in Wien übermittelt den Aufruf, die Statuten und das Arbeitsprogramm dieser Gesellschaft.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender schaffender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine im physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von Prof. Dr. G. Jaumann, betitelt: »Inconstanz des Funkenpotentials«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Wien übersendet mit Bezug auf seine in der Sitzung vom 13. December v. J. gemachte vorläufige Mittheilung die von ihm und Herrn G. H. Bryan ausgeführte Arbeit: »Über eine mechanische Analogie des Wärmegleichgewichtes zweier sich berührender Körper«.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz übersendet: »Anatomisch-physiologische Untersuchungen über das

tropische Laubblatt; II. Über wassersecernirende und -absorbirende Organe« (II. Abhandlung).

Die Herren Dr. J. Elster und H. Geitel, beide Oberlehrer am herzogl. Gymnasium in Wolfenbüttel, übersenden eine weitere gemeinschaftliche Arbeit, betitelt: »Elektrische Beobachtungen auf dem Sonnblick« (Nachtrag).

Herr Prof. Rudolf Andreasch an der k. k. Staatsoberrealschule in Währing (Wien) übersendet eine Abhandlung: »Über Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über einen einfachen Apparat zur Elektrolyse unter dem Mikroskope auch bei geringem Focalabstande der benützten Objecte, welcher sich auch zu elektro-physiologischen Versuchen mit Infusorien und Bacterien eignet«, von Dr. Wilhelm Kaiser, k. k. Polizei-Commissär in Floridsdorf.
2. »Ein Blick in das geheime Weben der Natur. (Eine naturwissenschaftliche Abhandlung, enthaltend die Grundzüge einer neuen Chemie)«, von Herrn Adolf Kratschmer, Schulleiter in Gr. Radischen (N.-Ö.).
3. »Über den zwischen den Abplattungen von Rotationsellipsoiden überhaupt und den zwischen den Abplattungen der Planeten Erde, Jupiter und Saturn insbesondere wahrscheinlich bestehenden Zusammenhang«, von Herrn Franz Trenkna, k. k. Steuer-Inspector in Wien.

Ferner legt der Secretär ein von dem vorgenannten Herrn F. Trenkna behufs Wahrung der Priorität eingesendetes versiegeltes Schreiben vor, welches die Aufschrift führt: Über den zwischen den Excentricitäten der Bahnen der acht Hauptplaneten und den Excentricitäten der Erd- und Mondbahn wahrscheinlich bestehenden inneren Zusammenhang«.

Das w. M. Herr k. u. k. Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer überreicht eine Abhandlung des c. M. Herrn Director Th. Fuchs

in Wien, betitelt: »Studien über Fucoiden und sog. Hieroglyphen«.

Das w. M. Herr k. und k. Hofrath Director Dr. F. Steindachner überreicht eine Mittheilung von Dr. Rudolf Sturany in Wien: »Bestimmungsliste der von Herrn Dr. Konrad Natterer auf S. M. Schiff „Taurus" im Marmara-Meere gedredschten Mollusken«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner überreicht eine vorläufige Mittheilung: »Über den feineren Bau der Chorda dorsalis der Cyclostomen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Konrad Natterer: Tiefseeforschungen im Marmara-Meer auf S. M. Schiff »Taurus«.

Ferner überreicht Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Leon Donciŭ: »Über die Einwirkung von Chlor auf das Äthylenglycol«.

Das w. M. Herr Prof. A. Schrauf überreicht eine im mineralogischen Museum der k. k. Universität von Herrn Dr. P. Philipp Heberdey ausgeführte Untersuchung: »Über künstliche Antimonit- und Wismuthkrystalle aus der k. k. Hütte in Přibram«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine von ihm und Herrn F. Fleissner im III. chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: »Über das Apochinin und seine Äther«.

Schliesslich legt der Vorsitzende, Herr Prof E. Suess, einige ihm von Herrn Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, zugekommenen Abbildungen seiner neuesten Mondarbeiten vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Dubois E., *Pithecanthropus erectus.* Eine menschenähnliche Übergangsform aus Java. (Mit 2 Tafeln und 3 Textfiguren.) Batavia, 1894; 4°.

Helmholtz H. v., Handbuch der Physiologischen Optik. IX. Lieferung. Hamburg und Leipzig, 1894; 8°.

Internationale geologische Karte von Europa (Massstab 1 : 1,500.000), beschlossen durch den internationalen Geologen-Congress zu Bologna im Jahre 1881, ausgeführt nach den Beschlüssen einer internationalen Commission, mit Unterstützung der Regierungen, unter der Direction der Herren Beyrich und Hauchcorne. I. Lieferung, enthaltend die Blätter A I, A II, B I, B II, C IV und D IV sammt Farbenschema. Berlin, 1894; Folio.

Statistischer Bericht über die volkswirthschaftlichen Zustände des Erzherzogthums Österreich unter der Enns im Jahre 1890. An das k. k. Handels-Ministerium erstattet von der Handels- und Gewerbekammer in Wien. I. Bd. Gewerbestatistik. Wien, 1894; 4°.

Über den feineren Bau der Chorda dorsalis der Cyclostomen

(vorläufige Mittheilung)

von

V. v. Ebner,
w. M. k. Akad.

(Mit 1 Textfigur.)

Obwohl die Rückensaite der Cyclostomen von fast allen Forschern, welche sich mit der vergleichenden Anatomie des Achsenskeletes der niederen Wirbelthiere beschäftigt haben, mehr oder weniger eingehend untersucht wurde, bestehen doch — namentlich bezüglich des Baues der Faserscheide — noch so widersprechende Ansichten, dass nur eine neuerliche, möglichst eingehende Untersuchung Aufklärung bringen konnte. Im Folgenden theile ich die bisher gewonnenen Resultate mit, behalte mir aber vor, später in einer ausführlichen, mit Tafeln erläuterten Abhandlung dieselben näher zu begründen und durch weitere Untersuchungen, welche namentlich die histogenetische Entwicklung der Faserscheide betreffen sollen, zu ergänzen. Das Material, welches bisher zur Untersuchung kam, bestand aus lebenden Querdern *(Ammocoetes)* von Flussneunaugen zwischen 5 und 20 *cm* Länge, die theils frisch, theils nach verschiedenen Erhärtungs- und Macerationsmethoden verarbeitet wurden, ferner aus Meerpricken *(Petromyzon marinus)* von etwa 40 *cm* Länge, welche zwar bereits todt, aber für die vorliegenden Zwecke in hinreichend frischem Zustande vorlagen, endlich aus altem Alkoholmaterial von Flusspricken und Querdern verschiedener Grösse.

1. Die Chordazellen der Meerpricke und des Querders zeigen im frischen Zustande merkliche Doppelbrechung der Membranen. An einem Querschnitte zeigt die Chordagallerte, bei schwacher Vergrösserung zwischen gekreuzten Nicols im parallelen Lichte über einer Gypsplatte untersucht, im Ganzen die Erscheinungen eines positiven Kreuzes, dessen Kreuzungspunkt in den sogenannten Chordastrang fällt.

Letzterer liegt nicht immer genau central, sondern bei Querdern nicht selten ein wenig gegen die Ventralseite verschoben. Im Längsschnitte wirkt die Chordagallerte in Beziehung auf die Längsaxe der Chorda optisch negativ; der Chordastrang aber optisch positiv. Ein isolirtes cylindrisches Stück der frischen Chordagallerte von der Meerpricke wirkte in der Seitenansicht an den Rändern optisch negativ in Bezug auf die Längsaxe; in der Mitte aber nahezu neutral. Alle diese Thatsachen lassen sich in letzter Linie durch die Annahme erklären, dass die bereits von G. Retzius in den Zellmembranen nachgewiesenen Fäserchen einaxig positiv doppelbrechend sind mit in der Faserrichtung gelegener optischer Axe. In der Chordagallerte sind die Chordazellen vorzüglich in radialer Richtung verlängert; im Chordastrang dagegen in axialer. Da die positiv doppelbrechenden Fäserchen in den Membranen vorzüglich in der Richtung des längsten Zellendurchmessers verlaufen, herrschen also in der Chordagallerte die radialen, in dem Chordastrange aber die axial gerichteten Fäserchen in den Membrandurchschnitten vor.

Der Chordastrang besteht ausschliesslich aus axial verlängerten Zellen, welche aber mit den Zellen der Gallerte ringsum zusammenhängen. Ein Chordacanal entsteht nur an erhärteten, namentlich Alkoholpräparaten, in Folge ungleicher Spannung des Chordastranges und der übrigen Chordagallerte, welche zu Zerreissungen und weiterhin zum Zusammenfallen der Zellen des Chordastranges führt.

Das Chordaepithel erscheint im frischen Zustande körnig, enthält bei *Ammocoetes* grössere und kleinere spärliche Fetttröpfchen und zeigt an der Oberfläche eine Art Stäbchenstructur. Im frischen Zustande haftet dasselbe fest an der Chordafaserscheide. Bei den Meerpricken dagegen liess sich

die ganze Chordagallerte mitsammt dem Epithele mit Leichtigkeit als zusammenhängender Cylinder aus Querschnitten herausdrücken.

Der Chordastrang befindet sich in negativer Spannung gegenüber der übrigen Gallerte. Denn, wenn man einen todten Querder mit bereits unerregbarer Muskulatur quer durchschneidet, so wölbt sich die Chordagallerte etwas über die Schnittfläche vor, dem Chordastrange entsprechend ist aber eine seichte Einziehung bemerkbar.

2. Das letzte histologische Formelement der Faserscheide ist die leimgebende Bindegewebsfibrille. Diese tritt zu Bündeln zusammen, welche theilweise durch Spalten von einander gesondert, im Übrigen aber fest mit einander durch Faseraustausch verbunden sind. Die collagene Natur der Fasern ergibt sich, abgesehen von den morphologischen, mikrochemischen und physikalisch-optischen Eigenschaften derselben, welche mit jenen der typischen Bindegewebsfasern übereinstimmen, aus der Thatsache, dass völlig isolirte Stücke der Faserscheide der Meerpricke, durch ein paar Stunden im zugeschmolzenen Glasrohre mit wenig Wasser auf 120° erhitzt, eine Lösung geben, welche bei 10—12° C. zu einer steifen Gallerte erstarrt, die bei 15—17° halbflüssig, bei 20° flüssig wird. Die Lösung dieser Gallerte trübte sich weder mit Salpetersäure, noch mit Essigsäure, noch mit Alaunlösung, gab dagegen voluminöse Niederschläge mit Gerbsäure und mit Sublimat, also Reactionen von Glutinlösungen. Damit erscheint die schon von Johannes Müller gemachte, später von Pérépelkine, Schneider und Lvoff vertheidigte Annahme, dass die Faserscheide aus leimgebenden Bündeln bestehe, vollständig gerechtfertigt.

Die Faserbündel sind durchwegs parallel der Oberfläche der Chorda orientirt. Mit dem polarisirenden Mikroskop untersucht, zeigt der Querschnitt des Rohres der Faserscheide die Erscheinungen eines sogenannten negativen Kreuzes, wie ein Havers'sches Lamellensystem eines Knochens, in welchem die Fasern circulär um den Gefässcanal verlaufen.

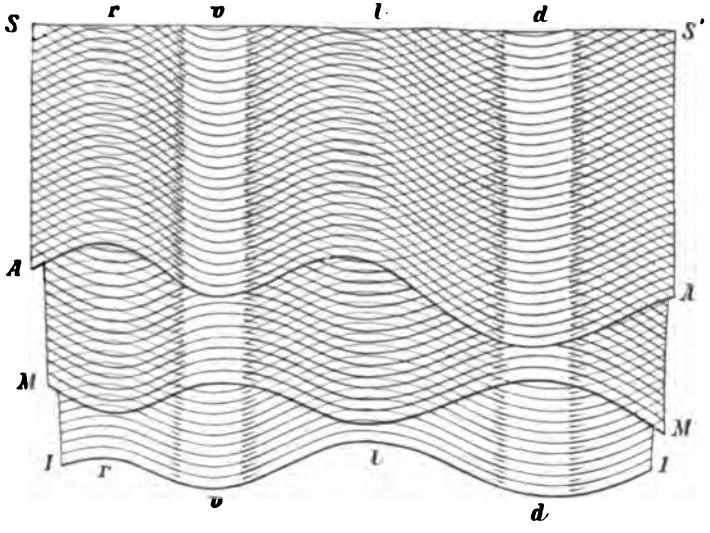
Trotzdem ist aber die Faseranordnung eine sehr verwickelte.

Man kann im Ganzen mit G. Retzius drei Schichten unterscheiden, welche unter sich einen verschiedenen Faserverlauf haben, aber in der dorsalen und ventralen Mittellinie, sowie zu beiden Seiten der letzteren gemeinsame Umbiegungsstellen der Fasern besitzen, welche an einem vollständig isolirten, aufgeschnittenen und flach ausgebreiteten Stücke der Chordascheide für das freie Auge wie vier längslaufende Nähte erscheinen. Die dorsale und ventrale Naht sind stets sehr deutlich; weniger auffallend sind in der Regel die seitlichen Nähte. Dies hängt damit zusammen, dass in den medianen Nahtlinien die Umbiegungsstellen der Fasern sämmtlicher Schichten stets genau zusammenfallen, während die seitlichen Umbiegungen der Fasern in den verschiedenen Schichten mehr oder weniger gegen einander seitlich verschoben sein können.

Der Bau der Faserscheide ist demgemäss in Bezug auf die Medianebene des Thieres bilateral symmetrisch.

Verfolgt man die äussere Faserlage rings um das Chordarohr, von der dorsalen Naht ausgehend, so biegen die Fasern zunächst aus der transversalen Richtung etwas rostral ab, dann in der ersten Seitennaht wieder caudal, in der Ventralnaht abermals rostral, um schliesslich in der zweiten Seitennaht mit caudaler Biegung wieder in dem Ausgangspunkte in der dorsalen Mittellinie zu laufen. Sichere Anfänge oder Enden der Fasern wurden bisher nicht gefunden. Man kann den geschilderten Verlauf kurz auch damit charakterisiren, dass die Fasern am Umfange des — mit dem Kopfende nach oben in verticaler Stellung gedachten — Rohres zwei complete Wellenbiegungen beschreiben, deren Thäler in der dorsalen und in der ventralen Mittellinie, deren Berge symmetrisch zu beiden Seiten, jedoch näher der ventralen als dorsalen Nahtlinie liegen. Die zweite Faserschicht beschreibt ähnliche Wellenbiegungen wie die erste, aber Wellenthäler und Wellenberge erscheinen jenen der ersten Faserschicht entgegengesetzt, indem die Berge in der dorsalen und ventralen Mittellinie, die Thäler in den seitlichen Biegungen liegen. Dadurch überkreuzen sich die Fasern der ersten und zweiten Schichte so, dass in den Wellenbergen und -Thälern die Fasern der äusseren Schicht die geraden Fortsetzungen jener der zweiten Schicht

zu sein scheinen und umgekehrt, und der täuschende Eindruck entsteht, als ob in den Nahtlinien die Fasern der einen Schicht unter wahrer Decussation in jene der anderen übergehen. Dass dem nicht so ist, kann man mit Bestimmtheit an Präparaten erkennen, an welchen durch längere Maceration die elastische Chordascheide vollständig entfernt ist, während an frischen Objecten, welche man durch Abschaben zu reinigen sucht, gerade an den Nahtlinien die Elastica nicht vollständig abgelöst werden und daher der Faserverlauf der äusseren Faserschichte nicht klar gesehen werden kann. Die dritte (innerste)



Schema des Faserverlaufes nach einem Präparate von der Meerpricke. Vergr. 7. *SS'* Rostraler Schnittrand. *AA* Äussere, *MM* mittlere, *II* innere Schicht der Faserscheide. *vv* Ventrale, *dd* dorsale Naht. *rr* Rechte, *ll* linke Seitennaht.

Schicht der Faserscheide zeigt wiederum entgegengesetzte Wellenbiegungen wie die zweite (mittlere), beziehungsweise annähernd dieselben Wellenbiegungen wie die erste (äussere), doch sind dieselben manchmal weniger stark wie in der äusseren Schichte. Eine Übersicht über den Faserverlauf gibt beistehendes Schema, welches einem macerirten, etwas in die Länge gedehnten, seitlich aufgeschlitzten Stücke der Faserscheide der Chorda aus der mittleren Rumpfgegend in der Ansicht von aussen entspricht. Was die Kreuzungswinkel zwischen den Fasern der mittleren und jener der äusseren

und beziehungsweise inneren Schichten betrifft, so ist hierüber Folgendes zu bemerken. Befreit man am frischen Objecte die aufgeschlitzte Faserscheide durch Schaben vollständig von der Muskulatur und den sogenannten skeletogenen Schichten — was verhältnissmässig leicht gelingt — und von der Elastica (Cuticula chordae Hasse), was immer nur theilweise gelingt, so verlängert sich dabei das präparirte Stück der Chordascheide beiläufig auf das Doppelte der ursprünglichen Länge unter gleichzeitiger Quercontraction, und es gelingt, durch dieser Formänderung entgegengesetztes Ziehen und Dehnen nur in unvollkommener Weise, diese Verlängerung theilweise auszugleichen. An solchen Präparaten lässt sich leicht erkennen, dass mit zunehmender Dehnung in die Länge der Biegungswinkel der Wellen allmälig aus einem stumpfen in einen spitzen übergeht. Benützt man aber altes Alkoholmaterial, in welchem die Chordascheide starr und steif geworden, so ändert sie ihre Dimensionen bei der Isolirung nicht mehr, und an solchen Präparaten beträgt der Biegungswinkel der Wellen 140—150°, beziehungsweise der damit supplementäre Kreuzungswinkel 30° bis höchstens 40°. Diese hier zu Grunde gelegte Darstellung der Faseranordnung gilt für die mittlere Rumpfregion. Gegen das Kopfende sowohl als gegen das Schwanzende ändert sich die Faseranordnung allmälig, aber in verschiedener Weise. Gegen das Kopfende nähern sich die seitlichen Wellenbiegungen der äusseren und der mittleren Schichte immer mehr der ventralen Nahtlinie, während die seitliche Umbiegung der inneren Schicht gegen die dorsale Nahtlinie hinrückt. Dadurch wird der Eindruck seitlicher Nahtlinien mehr weniger undeutlich. Schwanzwärts dagegen rücken die seitlichen Wellenbiegungen mehr und mehr von der ventralen Mittellinie ab und weiterhin werden die zwei Wellenbiegungen in allen drei Schichten so regelmässig, dass die zwei seitlichen Wellenberge der äusseren Schichte von den dorsalen und ventralen Wellenthälern nahezu gleich weit abstehen. Ferner ist beachtenswerth, dass am Beginne des Schwanzes die Faserscheide zweischichtig wird, indem zunächst die innere Schicht verschwindet, worauf dann die Faserbiegungen sich so verschieben, dass die beiden

Schichten des Schwanzendes in ihrer Faseranordnung der mittleren und inneren Schicht der Rumpfregion entsprechen.

Was den Zusammenhang der Schichten betrifft, so ist derselbe — besonders in den medianen Nahtlinien — ein äusserst inniger, und es gelingt nur schwierig und stets nur auf kurze Strecken, Faserlagen abzuziehen oder abzuspalten. Die an Längsschnitten häufig zu bemerkende radiale Zerklüftung erklärt sich durch die zwischen den Faserbündeln vorkommenden Spalten. Die namentlich an Querschnitten oft dicht gedrängten, als Radiär- oder Schrägfasern (Gegenbaur) imponirenden, von Pérépelkine und Lvoff als solche erkannten Trugbilder finden ihre Erklärung vorzüglich durch den Umstand, dass die Elastica stark negativ gegenüber den nach innen von ihr liegenden Faserschichten gespannt ist. Diese Spannung bewirkt oft dicht gedrängte, radial- oder schrägstehende, feine Falten der Faserschichten, welche Fasern täuschend ähnlich sehen. Ausserdem kommt oft an Durchschnitten, welche nicht genau senkrecht zur Oberfläche geführt sind, anscheinende Schrägfaserung zu Stande.

3. Ausser leimgebenden Bindegewebsbündeln und zwischen denselben liegenden, von einer Flüssigkeit erfüllten Spalten kommen in der Faserscheide von *Petromyzon fluviatilis* und *Ammocoetes* keine anderen Formelemente vor. Insbesondere sind, wie übrigens alle Autoren, mit Ausnahme von Pérépelkine und Lvoff, übereinstimmend angeben, keine Zellen oder Zellkerne in der Faserscheide der Petromyzonten wahrzunehmen. Wahrscheinlich haben die genannten Autoren, welche Zellen gesehen zu haben glauben, die flachen, sich zuspitzenden Spalten, welche in der Form mit den Spalten übereinstimmen, wie sie in Sehnen und Fascien in der That als Zellen enthaltende Räume vorkommen, mit Zellen verwechselt.

Bei *Petromyzon marinus* kommen in der Faserscheide ausser Bindegewebsbündeln auch eigenthümliche kurze elastische Fasern vor, welche Schneider als stark lichtbrechende Körper beschrieben hat. Dieselben finden sich jedoch nur in der innersten Schicht und in der äussersten unter der Elastica. Bei *Ammocoetes* und *Petromyzon fluviatilis* fehlen dieselben.

4. Schlitzt man an einer frischen Meerpricke das Chordarohr der Länge nach auf und entfernt man, was leicht gelingt, die Chordagallerte, so erscheint das ganze Chordarohr innen mit zahlreichen feinen, quer liegenden, kurzen Fältchen bedeckt, durch welche man den welligen Verlauf der innersten Faserschicht theilweise angedeutet findet. Diese Fältchen erklären sich durch die starke positive Spannung, in welcher sich die Faserschicht der Chorda den perichordalen Geweben gegenüber in der Längsrichtung befindet. Diese positive Längsspannung erhellt ohne weiteres aus der starken Verlängerung, welche die Chordafaserscheide jedesmal zeigt, wenn man sie am frischen Präparate, wie früher erwähnt wurde, isolirt. Stärkere querlaufende Verdickungen der Chordascheide, welche gegen die Chordagallerte vorspringen sollen und von Hasse an Längsschnitten von *Ammocoetes* beschrieben und abgebildet wurden, konnten an frischen Präparaten niemals gefunden werden und sind daher wohl durch Schrumpfung bei der Conservirung und Härtung entstandene Kunstproducte.

5. Die sogenannte Elastica externa (Cuticula chordae Hasse) besteht aus zwei Lamellen, welche dicht aneinander liegen, aber doch durch eine feine, davon differente Schicht getrennt sind. Dies kann man durch geeignete Färbungsmethoden, namentlich durch mehrtägige Tinction in einer sehr verdünnten Hämalaunlösung an senkrechten Durchschnitten erkennen, indem sich die beiden Blätter der elastischen Substanz fast schwarz färben, während die dazwischen liegende Kittschicht nahezu farblos bleibt. Stellenweise sieht man die beiden Blätter der Elastica am Durchschnitte auseinandergewichen. Eine Isolirung der beiden Blätter der Elastica auf grössere Strecken gelang bisher nicht. Das innere Blatt der Elastica zeigt wie Rippen aufgesetzte Querfasern an der Innenfläche, das äussere Blatt stellenweise feine Längsfasern an der Aussenfläche. Beide Blätter sind gemeinsam von zahlreichen runden, unregelmässig vertheilten Löchern durchbohrt, welche an der inneren Lamelle sich trichterförmig erweitern. Es ist daher die erste Abbildung Kölliker's (1860), in welcher runde Löcher, die sich nach innen erweitern, dargestellt sind, den thatsächlichen Verhältnissen entsprechend, während die spätere

Angabe W. Müller's (1871), der zufolge in der Elastica schlitzförmige Öffnungen vorkommen sollen, sich nicht bestätigen lässt. Es ist möglich, dass die Faserbündel der Faserscheide an der inneren Lamelle der Elastica ihren Ursprung nehmen, jedenfalls haften sie dort, vor Allem in den Nähten, sehr fest; es konnten aber natürliche Enden von Bindegewebsbündeln nicht nachgewiesen werden.

6. Bezüglich der Entwicklung der Faserscheide der Chorda haben die bisherigen Untersuchungen ergeben, dass dorsale und ventrale Nahtlinien, sowie Faserkreuzungen bereits an 5 *cm* langen Ammocoeten nachzuweisen sind. Die Faserbündel werden an älteren Thieren dicker und selbstverständlich auch länger.

Verzeichniss der Schriften, auf welche in der vorstehenden Mittheilung verwiesen wird.

1. Müller J., Vergleichende Anatomie der Myxinoiden. I. Theil. Abhandlungen der k. Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus dem Jahre 1834. S. 141.
2. Kölliker A., Über die Beziehungen der Chorda dorsalis zur Bildung der Wirbel der Selachier und einiger anderer Fische. Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft in Würzburg. X. Bd., 1860.
3. — Weitere Beobachtungen über die Wirbel der Selachier etc. Abhandlungen der Senckenberg'schen Gesellschaft, V. Bd. Frankfurt 1864/65.
4. Gegenbaur C., Über die Entwicklung der Wirbelsäule des Lepidosteus etc. Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften. III. Bd., 1867.
5. — Über das Skeletgewebe der Cyclostomen. Ibid. V. Bd. 1870.
6. Müller W., Beobachtungen des pathologischen Institutes in Jena. I. Über den Bau der Chorda dorsalis. Ibid. VI. Bd. 1871.
7. Pérépelkine K., Sur la structure de la notocorde de la lamproie. Bulletin de la Société impériale des Naturalistes de Moscou. T. LIII, 1, 1878.

8. Schneider A., Beiträge zur vergleichenden Anatomie und Entwicklungsgeschichte der Wirbelthiere. Berlin, 1879, S. 43.
9. Retzius G., Einige Beiträge zur Histologie und Histochemie der Chorda. Archiv für Anatomie und Physiologie, Anatomische Abtheilung, 1881.
10. Lvoff B., Vergleichend-anatomische Studien über die Chorda und die Chordascheide. Bulletin de la Société impériale des Naturalistes de Moscou, 1887, No. 2.
11. Hasse C., Die Entwicklung der Wirbelsäule der Cyclostomen. VI. Abhandlung über die Entwicklung der Wirbelsäule. Zeitschrift für wissenschaftliche Zoologie, LVII. Bd., 2, 1893.

Über einen einfachen Apparat zur Elektrolyse unter dem Mikroskope auch bei geringem Focalabstande der benützten Objective, welcher sich auch zu elektrophysiologischen Versuchen mit Infusorien und Bacterien eignet

von

Dr. **Wilhelm Kaiser,**

k. k. Polizeicommissär in Floridsdorf.

(Mit 3 Textfiguren.)

Seit vielen Jahren mit der Anwendung des Mikroskopes in der Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel beschäftigt, war Verfasser bestrebt, die Hilfsapparate vorgenannten Instrumentes einerseits zu vervollkommnen, anderseits zu vereinfachen und zu verbilligen.

Diese Bemühungen haben auch den Verfasser dazu geführt, den in den nachfolgenden Zeilen zu beschreibenden kleinen Apparat zu construiren, da die in den Lehrbüchern der mikroskopischen Technik beschriebenen diesfälligen Vorrichtungen einerseits den Fortschritten der modernen Elektrotechnik nicht entsprechen, anderseits zu complicirt und theuer sind; oder gar, was für den continentalen Mikroskopiker ein Greuel, ein besonders für die Anwendung der Elektricität auf dem Objecttische construirtes Mikroskopstativ erfordern.

An dem letzteren Fehler leidet auch der elektrische Objectträger des Elektrotechnikers Dr. O. Lehmann[1], welchen

[1] Molekularphysik, mit besonderer Berücksichtigung mikroskopischer Untersuchungen und Anleitung zu solchen, sowie einem Anhang über mikroskopische Analyse von Dr. O. Lehmann, Prof. der Elektrotechnik am königl. Polytechnikum zu Dresden — Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann, 1889, I. Band, Fig. 367.

übrigens Verfasser erst auf der Ausstellung der 66. Naturforscherversammlung zu Wien 1894, auf welcher bereits des Verfassers Apparat sub Cat. Nr. 38 ausgestellt war, kennen lernte. Vollinhaltlich würdigen muss aber Verfasser dieses die Motive, welche Dr. O. Lehmann zur Construction seines Apparates veranlasst hatten und welche Lehmann mit folgenden Worten ausdrückt:

»Botaniker und Zoologen haben sich für ihre Zwecke eine Reihe von Vorrichtungen zum Durchleiten elektrischer Ströme oder elektrischer Entladungen durch Präparate construirt, bezüglich welcher auf die Beschreibung in Dippels »Mikroskop« verwiesen werden muss, da keine derselben die für physiologische und chemische Untersuchungen nöthige Zuverlässigkeit und Handlichkeit zu bieten scheint.« [1]

Nach diesen einleitenden Worten erlaubt sich Verfasser zur Beschreibung des Apparates überzugehen. Fig. 1 zeigt den

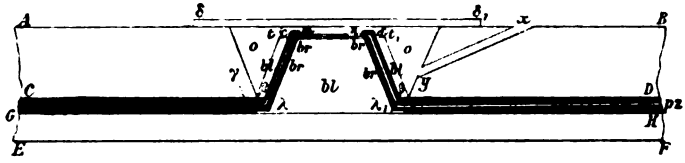


Fig. 1.

wesentlichsten Theil desselben, nämlich den mittleren, im Längsdurchschnitte. *EFGH* ist ein Objectträger englischen Formates. Auf diesem ist mittelst Canadabalsams oder sonst eines geeigneten durchsichtigen Verbindungsmittels ein unten cylindrisch, oben conisch geformter Glasblock *bl* aufgekittet. Der Glasblock ist nahe seiner Peripherie mit sechs Bohrungen versehen, von denen in Fig. 1 nur die zwei mittleren im Längsschnitte bei *br* (schwarz auf weissem Grunde) zu sehen sind. Unten, an der Basis, wo der Glasblock cylindrisch ist, münden auf die dem Mantel des abgestutzten Kegels parallel verlaufenden Bohrungen unter stumpfem Winkel die Bohrungen ββ. Die 6 Mündungen der Bohrungen an der oberen plangeschliffenen Fläche des Glasblockes sind in der schematischen Figur 2, sub *a b c d e f* ersichtlich. Durch die

[1] Lehmann, Molekularphysik, S. 834.

letzterwähnten Öffnungen sind 3 Platindräthe bügelartig durchgezogen, so dass an der Oberfläche des Glasblockes, wie Fig. 2 zeigt, blos die oberen Theile des betreffenden Platindrahtbügels freiliegen. Diese Bügeltheile laufen vollständig parallel mit einander. Die äusseren Platindrähte *a b* und *e f* (Fig. 2) bestehen aus 0·2 *mm* dicken Drähten, der mittlere Platindraht *c d* ist 0·1 *mm* dick und von den beiden äusseren Drähten 1 Millimeter entfernt, welchen Abstand demnach auch die Löcher *a* von *c*, *c* von *e* einerseits und *b* von *d*, *d* von *f* anderseits haben müssen.

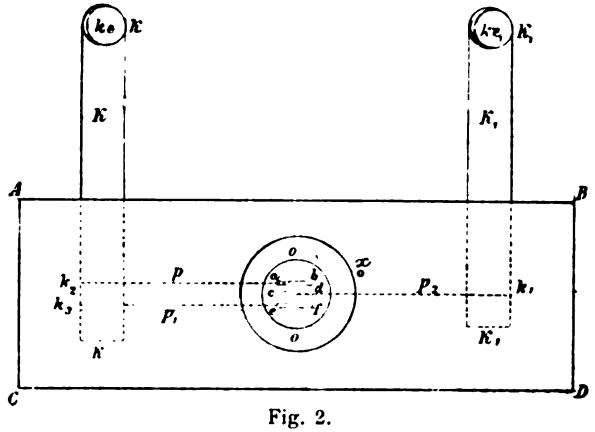


Fig. 2.

Die freiliegenden Bügeltheile *a b*, *c d* und *e f* sind etwas über 5 *mm* lang, weshalb auch die Löcher *a* von *b*, *c* von *d*, *e* von *f* circa 5 *mm* entfernt sein müssen. Fig. 1 zeigt uns den weiteren Verlauf der bügelförmigen Metalldrähte, und zwar an einem durch den mittleren Draht *c d* gelegten Längsschnitt, wo der Platindraht als weisse Ader auf schwarzem Grunde durch die, wie wir später sehen werden, mit Kitt ausgefüllten Bohrungen durchläuft. Bei *c* und *d*, bei λ und λ_1 ist der Platindraht stumpfwinkelig gebogen, welche Biegung sich übrigens bei so dünnen Drähten schon durch die Form der Bohrungen ergibt, so dass diese letzteren, im starren Glase gemacht, den erwähnten, wie hier gleich bemerkt sei, als Elektroden dienenden Platindrähten, ein für allemal eine bestimmte Form ertheilen.

In Fig. 1 sehen wir dann, rechts vom Beschauer, den absteigenden Ast des Platinbügels von λ_1 nach *pz* verlaufen. Links

verläuft der absteigende Ast von λ nach γ und endigt hier blind, so dass das Stück $\lambda\gamma$ blos den Zweck hat die Spannung von *c d* zu ermöglichen. Die Stücke λ_1 *pz* und $\lambda\gamma$ sind in Siegellackmasse (schwarz) eingebettet oder besser gesagt, zwischen zwei Glasplatten, welche mit schwarzem Siegellack aufeinandergekittet sind, eingepresst.

Auf dem Objectträger *EGHF* (Fig. 1) ist nämlich ein conisch durchbohrter dicker Objectträger *ABCD* so mit Siegellack aufgekittet, dass die Mittelöffnung den Glasblock *bl* umgibt. Hiedurch entsteht eine Rinne *o* um den Glasblock *bl*, welche concentrisch verläuft, wie in Fig. 2 zu sehen ist. Der Glasblock *bl* ist (Fig. 1) um circa 0·1 *mm* niederer als die Dicke des Objectträgers *ABCD*, wozu noch die Dicke der Siegellackschichte zwischen *ABCD* und *EFGH* hinzukommt, so dass, wenn man, wie in Fig. 1 ersichtlich, über die Öffnung $o—o_1$ das Deckgläschen $\delta—\delta_1$ bringt, zwischen der die Platindrähte tragenden Glasblockoberfläche und dem Deckgläschen Raum genug bleibt, einen hängenden Tropfen $t—t_1$ (Fig. 1) unterzubringen, welcher dann die Platindrähte vollständig umspült und sich an der Oberfläche des Deckgläschens einerseits und der des Glasblockes andererseits so abplattet, dass dessen Gestalt als nahezu cylindrisch betrachtet werden kann. Der Apparat repräsentirt also eine Art »feuchter Kammer« mit Elektroden. Figur 2 zeigt den Apparat schematisch von oben gesehen, etwa so wie er auf dem Objecttische eines Mikroskopes liegt, und zwar im Ganzen, während Fig. 1 nur den mittleren Theil umfasste. In Fig. 2 sehen wir, wie der auch in Fig. 1 mit p_2 bezeichnete absteigende Ast des mittleren Platinbügels nach rechts verläuft und bei k_1 an den Kupferblechstreifen K_1 angelöthet ist. Die von den äusseren Platinbügeln absteigenden Äste p und p_1 gehen nach links und sind beide bei *kq* und k_3 an den Kupferblechstreifen K angelöthet. Die beiden Kupferstreifen KK_1 bestehen aus 1 *mm* starkem, hartgehämmertem Kupferblech und sind in entsprechenden Ausschliffen zwischen den Glasplatten *ABCD* und *EFGH* eingelegt und dadurch festgehalten, dass diese Glasplatten, wie erwähnt, mit Siegellack aneinander gekittet sind.

Erwägt man, welche bedeutende Adhäsion Siegellack zwischen Glasplatten bewirkt, so muss diese Befestigungsart als solide erkannt werden. Die Kupferstreifen K und K_1 treten horizontal aus der Siegellackschicht heraus und verlaufen parallel zur Ebene der Glasplatten und senkrecht auf der Längsachse des Apparates so, dass ein Decimeter langes Stück über die Objectträger hervorragt. An den Kupferstreifen sind am Ende die kleinen Klemmschrauben *kl* und kl_1 angebracht, an welchen dann die Leitungsdräthe der benützten Elektricitätsquelle befestigt werden können. Die Streifen K und K_1 ergeben, da sie durch den unteren Objectträger *EFGH* vom Objecttische und durch den oberen *ABCD* von den etwa verwendeten Objecttischklammern isolirt sind, eine durchaus verlässliche Ab- und Zuleitung der Elektricität.

Wird ein Tropfen einer zu untersuchenden Flüssigkeit, von welcher so wenig vorhanden ist, dass die mikrochemische Untersuchung angezeigt ist, auf das Deckglas δ—δ_1 gebracht (Fig. 1), der Rand desselben mit Talg bestrichen (das Deckglas ist möglichst gross zu wählen) und nun das Deckglas sammt Tropfen über die Öffnung *o* gestürzt, so liegen die Platindrähte *ab, cd, ef* in der zu untersuchenden Flüssigkeit. Damit diese nicht in die Bohrungen *a b c d e f* dringen kann und damit weiters (zu welchem Zwecke werden wir später sehen) die freiliegenden Elektrodenoberflächen genau cylindrische sind, sind die Bohrungen vom Mechaniker mit einem sowohl Säuren als Alkalien widerstehenden Kitte ausgefüllt und mit diesem (Fig. 1) bei *c* und *d* (und ebenso bei *a, b, e, f*) die Biegungen der Platindrähte an der Oberfläche des Glasblockes *bl* überzogen. *m* von *n* (Fig. 1) muss dann genau 0·5 *mm* entfernt sein. (Die Kittmasse ist in Fig. 1 schwarz bezeichnet.)

Betrachten wir nun Fig. 2. Wird der Apparat, wie vorerwähnt, mit einem zu untersuchenden Tropfen beschickt und nun die Klemme *kl* mit dem positiven Pole einer kleinen galvanischen Batterie, die Klemme kl_1 mit dem negativen Pole verbunden, so bildet *c d* oder besser gesagt der in Fig. 1 mit *m n* bezeichnete freiliegende Theil des Platindrahtes die Kathode, die beiden Drähte *a b* und *e f* die Anode und es tritt im Tropfen bei einer gewissen Stromstärke der angewendeten Elektricitäts-

quelle Elektrolyse ein. War der Tropfen etwa Wasser mit Schwefelsäure, so wird heftige Gasentwicklung auftreten und es würde das Deckglas schliesslich von den entwickelten Gasen gehoben werden. Um dies zu verhüten, ist der Objectträger *ABCD* von der Oberfläche bei *x* zur Rinne *o* bei *y* schief durchbohrt; es können also die Gase durch die Rinne *o* streichend, bei *y* resp. *x* entweichen. Tritt keine Gasentwicklung ein, etwa wie dies bei sehr schwachen Strömen der Fall ist, oder soll der Apparat unter Anwendung von Inductorien mit hochgespannten Strömen nicht zur Elektrolyse, sondern zu physiologischen Experimenten verwendet werden, so kann die Öffnung *x* begreiflicherweise mittelst Auflegen eines mit Unschlitt, Wachs u. dgl. bestrichenen Deckglasfragmentes leicht verschlossen werden.

Bringt man das Ganze auf den Objecttisch eines beliebigen Mikroskopes continentaler Façon und stellt mit einem Objectiv geringer Stärke, (etwa Objectiv 3 Ebeling in Wien) und einem mittleren Oculare (Nr. 3 Ebeling in Wien) auf die Mitte des Apparates ein, so wird man durch das Gesichtsfeld die drei Drähte laufen sehen. Hat man nun an dem Mikroskope, wie ja jetzt meist der Fall, einen Abbe'schen Beleuchtungsapparat[1] oder gleichwerthigen Condensor mit Sternblende, oder eine Beleuchtungslinse, welche Beleuchtung opaker Objecte von oben gestattet, und beleuchtet nun mittelst eines der genannten Hilfsmittel die Platindrähte von oben, so werden dieselben als silberweisse Fäden auf dunklem Grunde erscheinen. In diesem Zustande (positive Bilder auf dunklem Gesichtsfeld) wird sich jede Änderung der Farbe der Drähte deutlich präsentiren. Bei Benützung der gewöhnlichen mikroskopischen Beleuchtung werden die Drähte als schwarze dicke Striche auf hellem Grunde erscheinen und jeden Dickenzuwachs unter Zuhilfenahme irgend eines verlässlichen Mikrometers leicht erkennen und messen lassen.

Wir werden im Nachfolgenden sehen, dass wir von beiden Beleuchtungsarten Gebrauch machen werden.

Wenden wir stärkere Objective an, so wird das Gesichtsfeld schliesslich so klein werden, dass wir nur mehr den

[1] Archiv für mikroskop. Anatomie, Bd. IX, S. 496.

mittleren Draht (*c d* in Fig. 2) sehen, die beiden je 1 *mm* vom mittleren Drahte entfernt parallel verlaufenden dickeren Drähte *a b* und *c d* werden ausserhalb des Gesichtsfeldes zu liegen kommen. Verfasser traf nun eben die vorstehend beschriebene symmetrische Anordnung der Elektroden, bei welcher die eine Elektrode *c d* von der aus den Drähten *a b* und *e f* bestehenden anderen Elektrode sozusagen umgeben ist (da ja *c d* $^1/_2$ so viel Durchmesser hat, wie *a b* und *c d*), um zu erzielen, dass für die meisten Fälle die Beobachtung der mittleren, auch bei den stärkeren Vergrösserungen im Gesichtsfelde verbleibenden Elektrode von 0·1 *mm* Durchmesser genüge und dass bei der später zu besprechenden elektrolytischen Ablagerung von Metallen dieser Niederschlag auf dem dann als Kathode benützten mittleren Drahte ebenfalls möglichst symmetrisch, d. h. in Form eines Cylindermantels erfolge, ein Umstand, dem der Verfasser aus später zu erörternden Gründen Werth beilegt.

Wir haben nun den Apparat beschrieben und wollen zur Anwendung desselben übergehen.

Diese Anwendung des Apparates ist eine doppelte: *A)* Zur Elektrolyse; *B)* zu elektrophysiologischen Versuchen. Die Anwendung sub *A)* lässt sich wieder gliedern in I. Qualitative Elektrolyse und II. Quantitative elektrolytische Untersuchung.

A) I. Qualitative Elektrolyse.

Bezüglich der qualitativen Elektrolyse ist zu bemerken, dass selbe, wie die Untersuchungen Cresti's, Hittorf's, Fischer's und Anderer lehren, sich insbesondere für Metallauffindung eignen, und hatte Verfasser auch hauptsächlich die Untersuchung auf Kupfer, Blei, Zink u. dgl. im Sinne, wenn nur kleine Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Verfügung stehen. Es lässt sich z. B. auf diese Art bei von der sogen. Kupfer- oder Broncekrankheit befallenen Arbeitern leicht durch Entnahme eines Tropfen Blutes, dessen Kupfer durch Zusatz von Schwefelsäure mittelst Glascapillarrohres, welches ein Quantum Schwefelsäure fasst, das im Tropfen ungefähr 15 mal enthalten ist, in schwefelsaures Kupfer übergeführt wurde, genanntes Metall als rother Überzug auf dem

mittleren Platindrahte nachweisen, wenn man den auf gedachte Art mit Schwefelsäure versetzten Blutstropfen in den Apparat bringt und mit dem mittleren Drahte den Zinkpol, mit den beiden anderen Drähten den Kupfer- oder Kohlepol einer aus 2—3 Elementen bestehenden Batterie verbindet. Bei einigermassen bedeutenderen Mengen Kupfers erfolgt die Röthung des Platindrahtes fast sofort, obgleich hier mit dem Ausdruck »bedeutenderen« noch sehr verdünnte Kupferlösungen gemeint sind, was seine Begründung in der Angabe Hans Jahn's[1] findet, dass in concentrirten Lösungen die Kupferausscheidung langsamer erfolgt, als in verdünnten und sich daher kleine Mengen Kupfers bei letzteren sehr rasch verrathen.

Kupfer fällt überhaupt aus freie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure enthaltenden Lösungen vollständig aus, wenn die Menge der freien Säure, als Anhydrid berechnet, nicht über 8% vom Gewichte der zu elektrolysirenden Lösung beträgt[2], und hat Verfasser gefunden, dass bei Blut, Chlorophyll u. dgl. organischen Substanzen sich die Beimengung von $^1/_{15}$ Tropfen (mittelst Capillarrohr leicht zu messen; der ganze Tropfen wird aufgesaugt und die Länge, die er im Capillarrohr einnimmt, markirt, dann in 15 gleiche Theile getheilt) als Volumtheil gedacht, empyrisch bewährt hat.

Bei Erfolglosigkeit vorgedachten Verfahrens kann an salzsauere Kupfersalze gedacht werden, dann setzt man Spuren Salmiak oder Chlornatrium der Lösung (dem Tropfen) zu und die Elektrolyse gelingt.

Selbst ein Milliontheil Kupfer scheidet sich bei Einwirkung einiger constanter Elemente (am besten 5 Meidinger-Elemente, da diese sehr constant sind und keine den Instrumenten schädliche Dämpfe exhaliren) als schwarzer Überzug auf dem als negative Elektrode dienenden Platindrahte ab. Allerdings ist hier stundenlange Einwirkung nöthig. Ein Tropfen Ammoniak, auf den geschwärzten Draht gebracht, lässt, nachdem man den Tropfen, welcher elektrolysirt wurde, mittelst Capillarrohres abgesogen hat, nach zuverlässiger

[1] Dr. Hans Jahn: Die Elektrolyse. Wien, 1883, Hölder's Buchh., S. 120.

[2] Die Elektrolyse, Galvanoplastik und Reinmetallgewinnung, von Ed. Japing, Wien, A. Hartlebens Verlag, 1884, S. 130.

eigener Erfahrung des Verfassers die kleinste Spur Kupfer unter dem Mikroskope als bläulichen Anflug des Platindrahtes selbst dann erkennen, wenn er unter dem Mikroskope ohne Ammoniak noch fast weiss erscheint, weil der Metallüberzug noch zu schwach ist. Es scheint mir diese Methode einfacher, als jene Cresti's, welcher (natürlich für die makroskopische Analyse mittelst Elektrolyse) empfiehlt, Bromkalium mit Schwefelsäure zu zersetzen und die Dämpfe auf den Platindraht einwirken zu lassen, worauf der Kupferüberzug eine tiefblau-violette Farbe annimmt.

Gold lässt sich mittelst Zusatzes von Cyankalium leicht als regulinischer Niederschlag am Platin erkennen, Quecksilber, Blei und viele andere Metalle, ja sogar Arsen, Indium, Vanadin und Thallium (bei Arsen wird aus wässeriger oder oxalsaurer Lösung ein Theil metallisch reducirt) lassen sich qualitativ erkennen. Lösungen, die mehrere Metalle enthalten, lassen sich dadurch qualitativ elektrolysiren, dass man das zuerst ausfallende Metall so lange ausfällt, bis keine merkliche Verdickung des Platindrahtes, oder, falls eine solche nicht merklich, keine weitere Änderung in Farbe und Glanz an demselben vor sich geht (Quecksilber fällt in Kügelchen aus, die unter dem Mikroskope sehr gut sichtbar sind), dann die Lösung (Tropfen) mittelst Capillarrohr absaugt, den Drahtüberzug auf Farbe, Löslichkeit, Reaction u. dgl. prüft, dann die Drähte reinigt (etwa mit Salpetersäure und Nachspülen mit Wasser, bei Gold mittelst Königswasser, wobei sehr achtgegeben werden muss, dass nur der Goldniederschlag, nicht aber auch der Platindraht angegriffen wird, was durch rasches Abspülen nach Anwendung des Königswassers erzielt wird), den zu untersuchenden Tropfen aus dem Capillarrohr wieder ausbläst, mit Kalilauge alkalisch macht und dann weiter elektrolysirt.

Es würde hier, wo es sich ja hauptsächlich um die Beschreibung eines Apparates handelt, nicht am Platze sein alle elektrolytischen Methoden anzugeben, welche der Apparat auszuführen gestattet. Verfasser muss vielmehr auf die vorcitirten Werke verweisen, aus welchen er neue Anwendungsarten seines Apparates schöpfte, namentlich auf Dr. A. Classen's quantitative Analyse durch Elektrolyse, Berlin, Jul. Springer 1892.

A) II. Quantitative elektrolytische Untersuchung (Schätzung).

Diese ist mit gewissen Umständlichkeiten verbunden, welche es fraglich erscheinen lassen, ob dieselbe gegenüber den sonstigen massanalytischen Methoden Vorzüge bezüglich der Expeditivität aufweist. Man bedarf zur Ausführung derselben eines womöglich mit beweglichem Objecttische und genauem Mikrometer ausgestatteten sehr stabilen Mikroskopes und unter Umständen eines genauen Stromstärkemessers, welcher Tausendstel eines Ampère (Milliampères) zu messen gestattet.

Verfasser schränkt also gleich die Anwendbarkeit seines Apparates auf quantitative Schätzungen jener Metalle ein, welche leicht regulinisch zu fällen sind, wie namentlich Kupfer, Silber u. s. w.

Es war sehr verführerisch zu sagen: Man kennt die Menge Kupfer, Silber etc. welche ein Strom von 1 Ampère in einer Stunde an der Kathode niederschlägt. Ich beobachte nun mittelst des Mikroskopes den mittleren Draht als Kathode, bis kein Dickenzuwachs mehr erfolgt, messe den Strom und die Zeit, die zur vollständigen Ausfällung des Metalles verbraucht wurden und berechne daraus die Niederschlagsmenge. Diese mathematische, auf das Faraday'sche Gesetz der elektrochemischen Äquivalente gestützte Erwägung scheitert ausser an den vielfachen Fehlerquellen (Stromstärkeschwankung, Fehler beim Messen des Stromes, beim Messen der Zeit, beim Bestimmen des Zeitpunktes der beendeten Fällung) hauptsächlich daran, dass, wie Hans Jahn (Die Elektrolyse l. c.) nachwies, die Überführung von Kupfer in sehr verdünnten Lösungen schneller vor sich geht, als in concentrirten. Die Angabe, dass also z. B. ein Strom von 1 Ampère in der Minute 19·86 *mg*-Kupfer an der Kathode fällt, gilt nur für eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol, wie selbe zu derlei Messungen angewendet wird, und richtig ist dann blos der Satz, dass ein Strom, welcher in einer Minute aus concentrirter Kupfersulfatlösung 19·86 *mg* Kupfer abscheidet, die Stromstärke von 1 Ampère hat.

Verfasser musste also von anderen Erwägungen ausgehen. Dieselben gipfeln in Folgendem:

Bringt man den Apparat mit einer Kupferlösung beschickt auf den Objecttisch eines Mikroskopes und ist der Draht, der als Kathode dient, wie bei der Beschreibung des Apparates angegeben wurde, wirklich 0·1 *mm* dick, so wird, falls eine Zeit lang ein Strom durchgeleitet wird, der Draht durch den Niederschlag verdickt erscheinen, und diese Verdickung lässt sich, falls ein Ocularmikrometer im Mikroskope sich befindet, besonders dann gut messen, wenn eine am oder im Objecttisch angebrachte Schraube eine sanfte Verschiebung des elektrischen Objectträgers gestattet, mittelst welcher die Einstellung der Contour des Drahtes zu den Theilstrichen des Mikrometers besser gelingt als mit freier Hand.

Verfasser hat nun versucht, aus dieser Verdickung auf die Menge des abgeschiedenen Metalles zu schliessen. Betrachten wir Fig. 3. Sie stellt das in Fig. 1 als *m—n* bezeichnete frei-

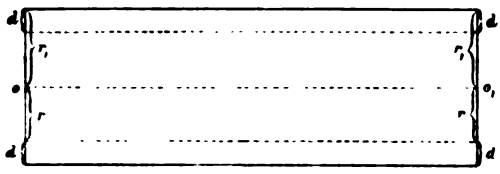


Fig. 3.

liegende cylindrische Stück des mittleren, hier als Kathode dienenden Platindrahtes, welcher 0·1 *mm* dick und 5 *mm* lang ist, vergrössert vor. $o—o_1$ ist die Axe dieses Cylinders, r dessen Radius, und d der $^1/_2$ Dickenzuwachs. Der Zuwachs als Volumen multiplicirt mit dem specifischen Gewichte des betreffenden Metalles, welches am Drahte regulinisch niedergeschlagen diesen Zuwachs bewirkt hat, ergibt die Gewichtsmenge des aus dem Tropfen niedergeschlagenen Metalles.

Nennen wir dieses Volumen v_x, so finden wir

$$v_x = h\pi(2rd+d^2).$$

Es sei nämlich v das Volumen des Platindrahtes ohne Niederschlag und v_1 das Volumen desselben mit Niederschlag, so folgt aus Fig. 3

$$v = r^2\pi oo_1,$$

oder wenn wir für oo_1 h setzen:

$$v = r^2\pi h; \quad v_1 = r_1^2\pi h; \quad r_1 = r+d;$$
$$v_x = v_1 - v = r^2\pi h - r_1^2\pi h = r^2\pi h - (r^2+2rd+d^2)\pi h =$$
$$= \pi h(2rd+d^2).$$

Ist s das specifische und p das gesuchte Gewicht des aus dem Tropfen niedergeschlagenen Metalles, so ergibt sich: $p = vxs = sh\pi(2rd+d^2)$. Unbekannt ist d und dieses wird durch die Messung gefunden, indem man den Dickenzuwachs ($2\,d$) misst, nachdem er grösser zu werden aufgehört. Die specifischen Gewichte von Metallen, welche sich aus Lösungen regulinisch niederschlagen, sind annähernd genau bestimmbar, wenn man mittelst Rheostaten und Ampèrometer, die man in den Apparat einschaltet, die Stromstärke einer aus constanten Elementen bestehenden, etwa drei- bis sechsgliedrigen galvanischen Batterie so lange regulirt, bis eine eigens zubereitete, sehr verdünnte Metalllösung, die man in den Apparat gebracht hat, vollkommen regulinischen, bei Kupfer z. B. an der glänzend rothen Farbe kenntlichen Niederschlag ergibt. Mit derselben Stromstärke elektrolysirt man dann in einem grossen elektrolytischen Apparate, der z. B. aus 2 Kupferstreifen bestehen kann, eine gleich verdünnte Lösung in grossem Quantum und untersucht das specifische Gewicht des niedergeschlagenen Kupfers mittelst Picnometers und analyt. Waage. Man kann dann, ohne sehr fehlzugreifen, das gefundene specifische Gewicht auch Berechnungen bei anderen mikroskopischen Elektrolysen desselben Metalles zu Grunde legen, wenn man wieder dieselbe Stromstärke (möglichst gering bei Kupfer!) anwendet, mag auch die Lösung, die zu untersuchen ist, weit verdünnter sein. Verfasser fand so das specifische Gewicht des galvanisch gefällten regulinischen Kupfers zwischen 8·5 und 8·7 (gegen 8·95 des gehämmerten Cu!) und hat nach obiger Formel gefunden, dass wenn $h = 5\,mm$, $r = 0{\cdot}05\,mm$ und $s = 8{\cdot}5$ ist, bei einem gewiss leicht messbaren gesammten Dickenzuwachse ($2\,d$) von $0{\cdot}002\,mm$ also 1 μ (Mikron = $^1/_{1000}\,mm$) einerseits, was ja d in Fig. 3 und in obiger Formel entspricht, $p = 0{\cdot}08585\,mg$ ist; im Tropfen waren also $0{\cdot}08585\,mg$ Kupfer enthalten gewesen, wenn der Draht bis

zum Ende der Dickenzunahme um 0·002 *mm* beiderseits, also 1 μ einerseits zunahm. Da ein solcher Tropfen $^1/_{15}$ eines Cubikcentimeters ist, so waren in einem Cubikcentimeter: 0·08585 × 15 = 1·28775 *mg* Kupfer vorhanden, also circa $1‰$ oder 0·1%. Erwägt man, dass mit den modernen Mikrometern ein Zuwachs von 0·3 μ noch bequem wahrgenommen werden kann, so kann man sagen, dass nach dieser Methode noch ziemlich geringfügige Mengen Metalle quantitativ geschätzt werden können.

Die Galvanoplastiker haben uns zur Erzielung regulinischer Niederschläge eine Menge Zusätze zu den Elektrolyten gelehrt, so bei Silber den Zusatz von Cyankalium, bei Kupfer die vorerwähnten Zusätze von Schwefelsäure oder Salpetersäure (5—7%), ferner Weinsäure, Ammoniak u. s. w.,[1] welche, mittelst Melangeurs (Calibrirtes Capillarrohr) zugesetzt, auch vom Verfasser mit Erfolg verwendet wurden.

Verfasser kann aber nicht umhin, die Bedeutung seines Apparates nicht in der Möglichkeit zu sehen, dass sich damit quantitative Schätzungen ausführen lassen, als vielmehr in der Ermöglichung rascher qualitativer Metallauffindungen in sehr verdünnten Lösungen (also z. B., wie oben erwähnt, 1 Millionstel Gewichtstheil Kupfer auf 1 Gewichtstheil Lösungsmittel) ohne andere Vorrichtungen als elektrolytische Objectträger, irgend ein modernes Mikroskop und zwei Elemente, wobei bemerkt wird, dass für qualitative Untersuchungen auch Chromsäureelemente anwendbar sind, falls die Zinke gut amalgamirt sind, die Kohlenpohle vom Zink der besseren Depolarisation wegen recht weit abstehen und die Zinkfläche an Oberflächeninhalt überwiegen.

B) Anwendung zu elektrophysiologischen Versuchen

Wo die Gasentwicklung, die der Beobachtung hinderlich wäre, nicht sehr merklich auftritt, wie z. B. bei Verwendung Faraday'scher oder Rhumkorff'scher Ströme, bedarf man zur Beobachtung der Galvanotaxie der Mikroorganismen keiner unpolarisirbaren Elektroden, und es kann daher des Verfassers

[1] Ed. Japing: Electrolyse, Galvanoplastik und Reinmetallgewinnung a. a. O.

Apparat, — welcher durch die eigenthümliche Stellung der Elektroden gestattet, eine grosse Anzahl der zu untersuchenden Organismen im hängenden Tropfen zwischen die Elektroden zu bringen, dort mit den stärksten Vergrösserungen zu beobachten, und da der Apparat nach Verschliessung von *x* (Fig. 1) eine treffliche »feuchte Kammer« vorstellt, im hängenden Tropfen lange lebend zu erhalten, falls sie nicht der Strom selbst vernichtet — auch zu elektrophysiologischen Versuchen mit Infusorien und Bacterien, ja auch zur Beobachtung lebender resp. frisch vom noch lebenden Körper abgetrennter Muskeln unter dem Polarisationsmikroskope unter der Einwirkung Faraday'scher Beeinflussung dienen.

Der Verfasser vorliegender bescheidenen und wie er glaubt nicht allzu ausführlichen Abhandlung schliesst mit der Bemerkung, dass der kleine Apparat vom mikroskopischen Institut F. Ebeling, Wien, XVII., Gürtel 2, ferner von L. Merker, Wien, VIII., Buchfeldgasse 19, verfertigt wird, zu mässigem Preise auch von der Handlung mikroskopischer Utensilien, R. Siebert, Wien, VIII., Alserstrasse 19, bezogen werden kann, und dass die hiezu gehörigen elektrischen Batterien, Rheostaten und Ampèrometer von Reiniger, Gebbert & Schall, Wien, IX., Universitätsstrasse 12, hergestellt werden.

Ein mit Hilfe genannter Firmen armirter completer mikroelektrolytischer Apparat wurde vom Verfasser in der 18. Gruppe der 66. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien vor einem Auditorium von Chemikern und Mikroskopikern demonstrirt.

II. SITZUNG VOM 17. JÄNNER 1895.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX (November 1894) des 15. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Die Landesregierung für Bosnien und die Herzegovina in Sarajevo übermittelt den Jahrgang 1893 der meteorologischen Beobachtungen an den Landesstationen in Bosnien und der Herzegovina.

Das k. k. österreichische Central-Bureau für den hydrographischen Dienst in Wien übermittelt ein Exemplar des Organisations-Statut des hydrographischen Dienstes in Österreich.

Herr Prof. Dr. Franz Streintz in Graz dankt für die ihm zur Materialbeschaffung für seine Experimentaluntersuchungen zum Zwecke der absoluten Berechnung der elektromotorischen Kräfte von Metallen in Salzlösungen von der kaiserl. Akademie bewilligte Subvention.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt in Prag übersendet eine Arbeit, betitelt: »Neue Bildungsweise des Diphtalyls«.

Herr Dr. Alois Lode, Assistent an der Lehrkanzel für Hygiene der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Experimentelle Beiträge zur Physiologie der Samenblasen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Landesregierung für Bosnien und die Herzegovina, Meteorologische Beobachtungen an den Landesstationen in Bosnien und der Herzegovina. Jahrgang 1893. Sarajevo, 1895; Folio.

Experimentelle Beiträge zur Physiologie der Samenblasen

von

Dr. **Alois Lode,**

gewesenem Demonstrator am Wiener physiologischen Universitätsinstitute.

Aus dem physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Mit 4 Textfiguren.)

Die Frage, ob die Samenblasen als secretorische Organe, die eine eigenartige Flüssigkeit produciren, oder als Sammelorgane für den vom Hoden erzeugten Samen aufzufassen sind, oder ob beide Functionen zugleich ihnen zukommen, war die Ursache eines durch mehrere Jahrhunderte bestehenden Streites, welcher kurze Zeit nach der Entdeckung dieser Organe durch Fallopia (1562) in Folge einer Äusserung Vesals ausbrach.

Heinrich Kayser[1] hat sich der Mühe unterzogen, die darauf bezüglichen Arbeiten zu sammeln; aus der umfangreichen Übersicht erfahren wir, dass Fallopia die Bläschen lediglich für Behälter des Samens ansah, und dass ihm namhafte Forscher, wie Graaf, Soemmering, Brugnon, Prevost, Dumas und E. H. Weber beistimmten, während die secretorische Natur der Organe von Wharton zuerst vermuthet und von van Hoorne, Swammerdam, Harderus, Taury, Hunter, Chaptal, R. Wagner vertheidigt wurde. Für die neuere Literatur von einschneidenderer Bedeutung waren die

[1] Untersuchungen über die Samenblasen. In. Diss. Berlin 1889.

Untersuchungen von Leydig,[1] welcher aus dem histologischen Baue, den mächtigen faltenreichen Räumen, deren Schleimhaut mit einem cylindrischen Epithele ausgekleidet ist, besonders aus der stets angesammelten gallertigen Flüssigkeit, welche die Bläschen erfüllt, deren secretorischen Charakter erschloss. Die Zoospermien, die ja bekanntlich in den Samenblasen des Menschen, des Pferdes u. s. w. gewöhnlich gefunden werden, hält Leydig für zufällige Eindringlinge, die nur beweisen könnten, dass Samenfäden in die Bläschen zu gelangen vermögen, keineswegs aber dieselben als Sammelbehälter charakterisiren.

Dessenungeachtet spricht Pitha,[2] ohne auf die Resultate von Leydig Rücksicht zu nehmen, von den Samenblasen als Reservoiren des vom Hoden gelieferten Samens.

Sedwick Minot,[3] der die Samenblasen des Meerschweinchens zum Gegenstande histologischer Untersuchungen gemacht hat, betont die Möglichkeit, dass deren Inhalt von der Prostata gebildet und nur in den Bläschen aufgespeichert würde. Für wahrscheinlicher hält er jedoch die Leydig'sche Annahme.

Kayser[4] und Gueillot[5] stehen ganz auf Seiten Leydigs. Kayser, der sogar den Befund von Samenfäden für eine Leichenerscheinung hält, obwohl der experimentelle Beweis für diese Behauptung nicht zu führen möglich war, fasst seine Ergebnisse in Folgendem zusammen: »Die Vesiculae seminales sind Organe, deren Wandungen ein eiweissartiges Secret liefern, welches sich in den Blasen selbst ansammelt. Sie sind also Receptacula für ihr eigenes Secret, dessen physiologische Bedeutung noch nicht bekannt ist. In dem Inhalte der Samenblasen finden sich bald mehr, bald weniger Samenfäden, jedoch nicht so regelmässig und nicht so zahlreich, dass man deshalb die Samenblasen auch als Sammelbehälter für die Spermatozoen ansehen könnte.«

---

[1] Histologie 1857, S. 482.

[2] Handbuch der spec. Pathologie und Therapie von Virchow 1864.

[3] Archiv für mikrosk. Anatomie, Bd. XXIV, 1885, S. 210. Zur Kenntniss der Samenblasen beim Meerschweinchen.

[4] Loc. cit.

[5] Cit. n. Virchow und Hirsch's Jahresbericht.

Einen Schritt zur Deutung dieser physiologischen Function hat Steinach[1] auf dem Wege der Züchtung gemacht. Er fand, dass die Fruchtbarkeit bei Ratten ganz wesentlich in Folge der Exstirpation der Vesiculae seminales sinkt, indem nicht allein die weitaus überwiegende Mehrheit der für die normalen Thiere festgestellten Wurfperioden resultatlos verlief, sondern auch die bei den wenigen fruchtbaren Paarungen erzeugten Würfe eine ungewöhnlich verminderte Anzahl von Jungen aufwiesen. Der Geschlechtstrieb und das Begattungsvermögen hatte bei den operirten Thieren keine wahrnehmbare Einbusse erlitten.

Die Samenblasen des Meerschweinchens waren wiederholt Gegenstand physiologischer Studien. Leukart[2] hat zuerst auf Grund von Experimenten die Behauptung aufgestellt, dass das männliche Meerschweinchen das Secret der Samenblasen erst dann entleere, wenn der übrige Theil des Samens bereits in der Scheide sich befinde. Das Secret käme dann zur Gerinnung und man kann sich leicht überzeugen, dass die Scheide durch einen wie Horn schneidbaren Pfropf gegen die Aussenwelt abgeschlossen sei, der das Ausfliessen des Sperma zu verhindern hätte. Landwehr[3] hat nun auf Hensens Veranlassung dieses Secret chemisch untersucht, und durch eine Reihe von Reactionen wahrscheinlich gemacht, dass dasselbe identisch mit fibrinoplastischer Substanz ist. Es gerinnt bei Zusatz einer Spur von Blut alsogleich in seiner Gesammtheit, und wenn man weiss, dass bei den Meerschweinchen während des Geburtactes und unmittelbar nach demselben das Weibchen vom Männchen abermals belegt wird, begreift man, dass es sich hier um eine wohl ausgebildete Schutzeinrichtung zur Erhaltung der Art handelt.

Durch diese Untersuchungen wird also den Samenblasen eine wichtige selbstständige Function zugewiesen, und man könnte sich der alleinig secretorischen Function überzeugt

---

[1] Untersuchungen zur vergleichenden Physiologie der männlichen Geschlechtsorgane, insbesondere der accessorischen Geschlechtsdrüsen. Pflüger's Archiv, Bd. 56, S. 304.

[2] Wagner's Handbuch der Phys., Art. Zeugung.

[3] Pflüger's Archiv, Bd. XXIII, S. 538.

halten, wenn nicht Misuraca's[1] Versuche wieder auf ihre Bedeutung als Reservoire hinwiesen. Er castrirte wiederholt Meerschweinchen, Katzen und Hunde und untersuchte durch längere Zeit hindurch die Samenwege auf ihren Gehalt an Samenfäden. Während bei der Katze und beim Hunde, die durch den Mangel an Samenblasen ausgezeichnet sind, schon nach 5—7 Tagen die Spermatozoiden völlig verschwanden, waren beim Meerschweinchen solche noch 20 Tage nach der Castration nachweisbar.

In Anbetracht dieser widersprechenden Angaben und Beobachtungen schien mir also die Frage nach der eigentlichen Function der Samenbläschen noch immer als eine offene und ungelöste. Ich wollte nun ihrer Beantwortung auf dem bisher noch nicht betretenen Wege der Ausschaltung der Hoden nahetreten.

Würden die Bläschen ihren Inhalt nur den letzteren entnehmen, so würde ihre Gestalt und ihr Füllungszustand wesentlich von der Existenz der zugehörigen gleichnamigen Geschlechtsdrüse abhängen. Man müsste also bei der einseitigen Castration einen auffälligen Unterschied in der Beschaffenheit der beiden Vesiculae seminales, insbesondere in Bezug auf ihren Füllungszustand constatiren können.

Vor allem war die Frage zu erledigen, ob bei der doppelseitigen Castration die Samenbläschen eine Wachsthumsänderung erführen. Merkwürdiger Weise enthält die Literatur nur wenige und wenig bestimmte Angaben über diesen Gegenstand, die obendrein noch so sehr divergiren, dass eine eigene Prüfung dieser Verhältnisse unentbehrlich schien.

Nach Gueillot waren unter 19 Fällen von Anorchidie beim Menschen die Bläschen in 12 Fällen normal gebildet und nur 7 mal atrophisch. Bei Eunuchen findet man sie nach Bilharz[2] stets atrophisch, was Kocher in Übereinstimmung mit Klebs als eine Folge einer fortgeleiteten Entzündung ansieht. Kocher[3] glaubt nicht an eine Atrophie nach Castration,

[1] Sopra un importante quistione relativa alla castratione. Riv. sperim. XV, p. 182, cit. n. Vischow's und Hirsch's Jahresber., 1890, I, p. 471.

[2] Zeitschrift für Zoologie, X, 1860.

[3] Billroth, Chirurgie 1887: Kocher, Die Krankheiten der männlichen Geschlechtsorgane, S. 625.

indem er hervorhebt, dass bei angeborenem Fehlen der Hoden, sowie nach der Castration die Bläschen völlig ausgebildet sein und bleiben können. Sie enthalten dann eine gelbliche oder bräunliche dicke Flüssigkeit, mit Fetttröpfchen und Epithelien, jedoch natürlich keine Spermatozoiden.

Beim Rinde sind nach meinen Beobachtungen die Unterschiede in Grösse und Form der Samenblasen bei Stier und Ochs so enorme, dass ein Blick genügt, um deren Provenienz mit Sicherheit festzustellen. Während ihre Länge beim ausgewachsenen Stiere 25—30 *cm* bei einem Durchmesser von etwa 4 *cm* (an der breitesten Stelle gemessen) beträgt, fand ich bei 5 Genitalien von Ochsen folgende Verhältnisse:

Versuchsthier	Gesammtlänge der Samenblasen	Volumen der Samenblasen	Durchmesser, gemessen an der breitesten Stelle der Samenblasen
Ochse I	8·0 *cm*	7·0 *cm*³	1·0 *cm*
» II	8·0	10·0	1·2
» III	7·5	10·0	1·3
» IV	7·0	4·5	0·75
» V	7·0	12·0	1·5
Stier	24	34	4

Die Samenblasen des Stieres übertreffen also um das Drei- bis Vierfache jene des Ochsen. Da der Durchmesser sehr variabel ist, habe ich das Volumen nicht durch Rechnung, sondern durch directe Messung ermittelt. Es wurden die Bläschen möglichst vollständig in einen bis zu einer Marke mit Wasser erfüllten Messcylinder untergetaucht und die an der Theilung ersichtliche Volumszunahme als cubischer Inhalt registrirt.

Neben der bedeutenden Differenz in den Grössenverhältnissen zeigen die Bläschen des Stieres und des Ochsen eine beträchtliche Verschiedenheit in der Gestalt. Während das Organ beim Stiere unregelmässig keulenförmig gestaltet ist, indem es von seinem Ansatze an das Vas deferens sich

allmälig verbreitert, ist es beim castrirten Thiere fast drehrund und derber in seiner Consistenz. Das Bindegewebe, welches das Organ umgibt, ist straffer, mit der Umgebung innig verwachsen und nur schwer loszupräpariren. Im Gegensatze zur schwammigen Consistenz der Bläschen beim Stiere fühlt man beim Ochsen einen derben Strang, der auf dem Durchschnitte nirgend ein Lumen zeigt.

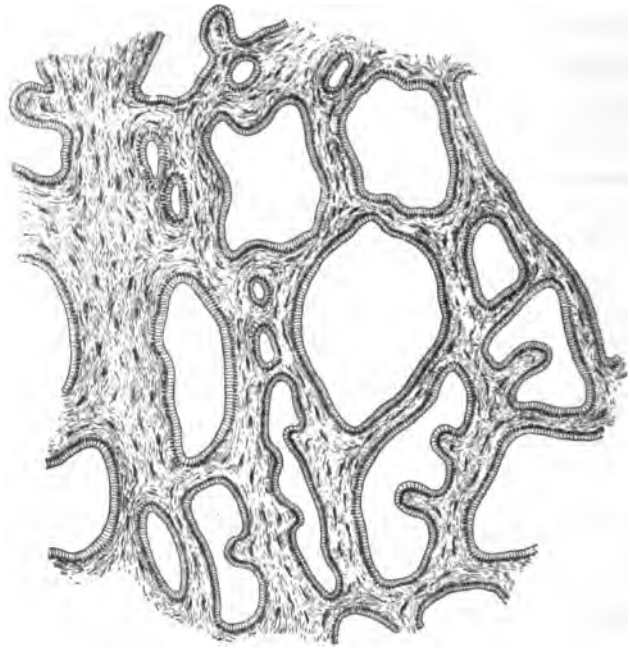


Fig. 1.

Schnitt durch ein Drüsenläppchen der Samenblase des Stieres. Obj. Reichert, Nr. IV, Ocular IV. Mit Alauncarmin gefärbtes und in Paraffin eingebettetes Präparat.

Ebenso auffällig, wie das makroskopische Verhalten, ist auch die Verschiedenheit der histologischen Befunde. Das vorwiegend drüsige Organ des Stieres besteht aus einer grösseren Anzahl Läppchen,[1] welche durch ein von der derben Hülle in das Innere sich fortsetzendes Bindegewebe mit organischen

[1] Vergl. Ellenberger, Handbuch der Histologie der Haussäugethiere, I, S. 289.

Muskeln in 4—5 Unterabtheilungen getheilt sind. Der Durchschnitt durch das Organ zeigt ein schwammartiges Parenchym, in welchem man deutlich Hohlräume, die im frischen Zustande mit glasig fadenziehendem Secret gefüllt sind, wahrnimmt. Die Hohlräume, welche meist nur durch dünne bindegewebige Septa von einander geschieden sind (vergl. Fig. 1), haben eine unregelmässige, vielfach gelappte Wandung, welche mit einem hohen, von glasig durchsichtigem Protoplasma erfüllten Cylinderepithele besetzt ist. Die Kerne der flimmerlosen Epithelzellen sind länglich gestaltet und basal gelagert. Beim Ochsen herrscht

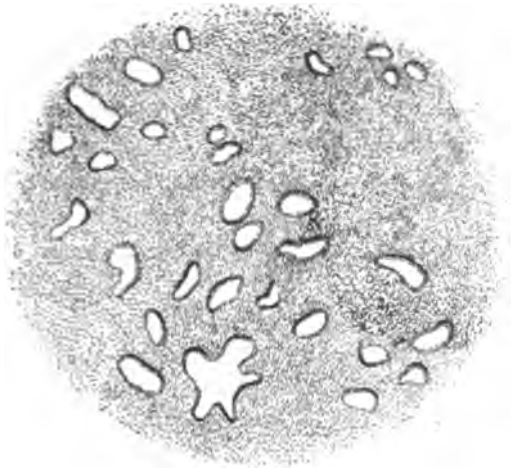


Fig. 2.

Schnitt durch einen Theil der Samenblase des Ochsen. Obj. Reichert, Nr. IV, Ocular IV. Färbung wie bei 1.

auch mikroskopisch das Bild der Atrophie (Fig. 2). An die Stelle der Drüsenlumina, welche beim normalen Männchen einen Durchmesser bis zu 0·50 *mm* haben, sind kleine, nur mit dürftigen, niedrigen, von körnigem Protoplasma erfüllten Epithelien versehene Schläuche getreten, deren Lumen meist nicht ein Zehntel des eben angegebenen erreicht. Dafür sind die Septa, welche zwischen den Drüsenräumen sich befinden und beim Stiere ziemlich dünn sind, zu ansehnlichen Balken ausgewachsen, so dass man oft nur Bindegewebe in das Gesichts-

feld bekommt, während beim Stiere die Drüsenformation den histologischen Charakter beherrscht.

Durchaus ähnliche Verhältnisse findet man bei den Geschlechtsorganen des Hengstes und des castrirten Pferdes (Wallach).

Das ganze Genitale ist anämisch, die grossen venösen Räume, die beim Hengste das Endstück des Vas deferens begleiten, sind kaum angedeutet. Die Bläschen besitzen eine Länge von nur 6—7 *cm*, bei einem Durchmesser von etwa 1 *cm* gegenüber 25 *cm* Länge und 6 *cm* Durchmesser beim Hengste.[1] Im Gegensatze zu dem prall mit Secret gefüllten Organe, dessen Ende kolbig aufgetrieben erscheint, findet man beim Wallachen einen schlaffen Sack von cylindrischer Gestalt ohne Endanschwellung, für den tastenden Finger ein häutiges, derbes, collabirtes, strangartiges Gebilde. Auch mikroskopisch ist die hochgradige Atrophie des drüsigen Theiles, combinirt mit einer Hypertrophie des bindegewebigen, nachweisbar.

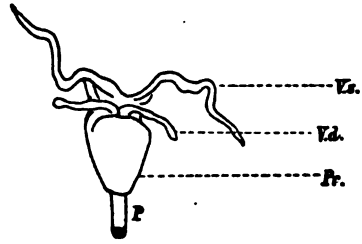


Fig. 3.

I. Genitalorgane eines doppelseitig castr. Meerschweinchens. V. s. Samenblasen, V. d. Vas deferens, Pr. Prostata, P. Penis. Natürliche Grösse.

Ganz ähnlich sind auch die Befunde, wenn man jugendliche Meerschweinchen der Castration unterzieht. Zu diesem Behufe operirte ich eine Anzahl jugendlicher Meerschweinchen und tödtete sie nach einem Zeitraume von 5 und 7 Monaten. Das Sectionsprotokoll eines dieser Thiere, von welchem die beigefügte Skizze stammt, ergibt im Wesentlichen Folgendes:

Mittelgrosses Meerschweinchen, Penis schwer vorstreckbar, klein atrophisch. Auf Druck in die Leiste entleert sich kein Secret, Hodensack eingesunken. Innere Genitalien hinter der gefüllten Blase völlig versteckt. Nach Entleerung der Blase zeigen sich hinter derselben die fadenförmigen symmetrisch ausgebildeten Samenblasen. Sie haben eine Länge von $2^1/_2$ und 3 *cm*, sind leicht geschlängelt, jedoch frei beweglich und mit

[1] Frank, Handbuch der Anatomie der Hausthiere, I. Bd., S. 741.

der Umgebung nicht verwachsen. Ihre Farbe ist weiss, opak, die Consistenz hart, derb, Secret nur in minimaler Menge vorhanden. Der Durchmesser beträgt $1^1/_2$ bis 2 *mm* an der Theilungsstelle, im weiteren Verlaufe werden sie fadenförmig und haben kaum die Dicke des Vas deferens erwachsener Männchen. Hoden und Nebenhoden beiderseits fehlend, das Vas deferens endigt beiderseits in eine kleine, blutig gefärbte Cyste von der Grösse eines Stecknadelkopfes.

Mikroskopisch war in ähnlicher Weise wie bei den früher erwähnten Thieren eine Vermehrung der Bindesubstanzen, combinirt mit einer Atrophie des drüsigen Antheiles, nachweisbar.

Alle die beschriebenen Veränderungen beziehen sich auf Thiere, bei welchen die Castration in einem früheren Lebensalter ausgeführt wurde, in einer Zeit, zu welcher der Genitaltrakt noch nicht seine volle Entwickelung erlangt hatte. So wird gewöhnlich bei Kälbern und Pferden die Castration im Alter von etwa 10—12 Monaten ausgeführt; meine Versuchsmeerschweinchen waren etwas über 6 Wochen zur Zeit der Operation alt.

Inwieweit die beschriebenen Veränderungen auch beim geschlechtsreifen Männchen eintreten, ist für die vorliegende Frage belanglos und wäre Gegenstand einer eigens hierauf gerichteten Untersuchung. Jedesfalls stand aber fest, dass die Castration in der Jugend ausgeführt eine typische Wachsthumsänderung der Samenblasen bedingt.

Es wurde weiterhin eine Anzahl jugendlicher Meerschweinchen, im ganzen sieben Thiere, in der Weise operirt, dass ein Hoden durch einen Hautschnitt im Scrotum herausgedrückt wurde; dann wurden durch eine Massenligatur das Vas deferens, die Arterien und Venen, sowie die Nerven des Testikels unterbunden und Hoden und Nebenhoden mit einem Scheerenschlage abgetrennt. Von diesen Thieren starb eines spontan nach zwei Monaten, zwei wurden nach drei Monaten, eines nach fünf und zwei nach acht Monaten getödtet.

Bei allen zeigte sich in völlig übereinstimmender Weise die symmetrische Ausbildung beider Samenbläschen. Dieselben waren in gleicher Weise prall mit Secret

erfüllt und zeigten durchaus die Grössenverhältnisse normaler, ausgewachsener Männchen. Ebensowenig vermochte die mikroskopische Untersuchung irgend welche Unterschiede zwischen dem rechten oder linken Bläschen aufzudecken.

Der Vollständigkeit halber will ich die Sectionsprotokolle der acht Monate nach der halbseitigen Castration getödteten Versuchsthiere mittheilen, da ja diese Befunde am beweisendsten sind.

VI. Mittelgrosses Meerschweinchen. Linker Hodensack vorgewölbt. Penis etwa 3 *cm* lang, von normaler Dicke, leicht vorstreckbar. Glans penis stark geröthet. Auf Druck in die

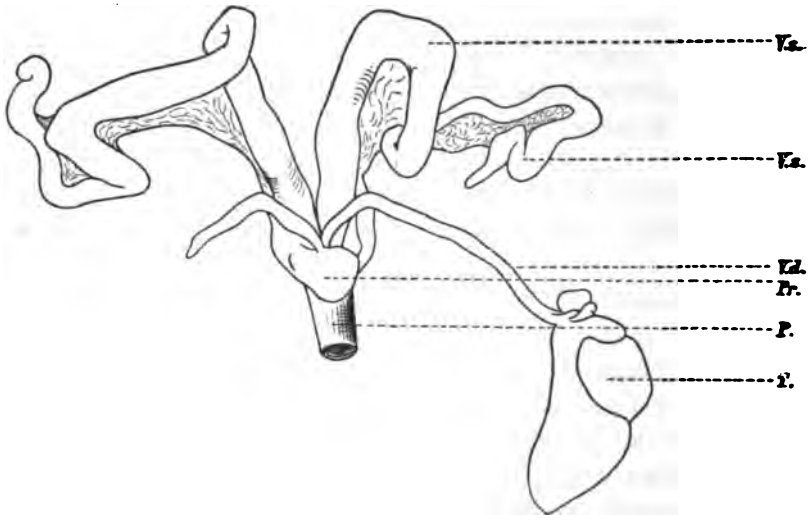


Fig. 4.

II. Genitalorgane eines einseitig castrirten Meerschweinchens. V. s. Samenblase, V. d. Vas deferens. Pr. Prostata, P. Penis, T. Hoden und Nebenhoden. Natürliche Grösse.

Leistengegend entleert sich glasiges Secret aus der Urethra. Nach Eröffnung der Bauchhöhle fallen die prall gefüllten, glasig durchsichtig erscheinenden Samenblasen als symmetrisch gelagerte Gebilde von annähernd gleichem Füllungszustande auf. Rechtes Bläschen vom Ansatze an das Vas deferens bis zum äussersten Ende $10^1/_2$ *cm*, linkes Bläschen $10^1/_2$ *cm* lang. In der Nähe der Abzweigungsstelle beträgt der Durchmesser

1 *cm*. Linker Hoden haselnussgross, rechter Hoden und Nebenhoden fehlend. Das Vas deferens dexter endigt in eine kleine hämorrhagische Cyste (vergl. Fig. 4).

VII. Grosses Thier. Penis von normalen Dimensionen, leicht vorstreckbar, auf Druck in die Leisten glasiges Secret entleerend. Nach Eröffnung der Bauchhöhle fallen, trotz gefüllter Blase, die beiden symmetrisch ausgebildeten Samenbläschen auf. Die Länge derselben beträgt rechts 10 *cm*, links $10^1/_2$ *cm*. Färbung dunkelrosa, die Blutgefässe stark gefüllt. In den Bläschen ein glasig durchscheinender Inhalt. Der Durchmesser an der Theilungsstelle 1 *cm*, dann allmälig dünner werdend endigen sie mit einer leicht kolbenartigen Erweiterung. Nahe dem freien Ende beträgt der Durchmesser noch 5 *mm*. Das linke Vas deferens ist mit Spermatozoiden erfüllt; ebenso der Nebenhoden. Linker Hoden haselnussgross. Rechts endigt das Vas deferens blind. Hoden und Nebenhoden dieser Seite fehlen vollständig.

Fassen wir die Resultate der vorliegenden Untersuchungen zusammen, so ergibt sich Folgendes: Die doppelseitige Entfernung der Hoden, ausgeführt an jugendlichen und noch nicht geschlechtsreifen Thieren (Rind, Pferd, Meerschweinchen) bedingt eine Wachsthumsform der Samenblasen, welche sich makroskopisch durch eine beträchtliche Verkleinerung aller Dimensionen, mikroskopisch durch eine Atrophie des drüsigen, combinirt mit einer Hyperplasie des bindegewebigen Antheiles charakterisirt. Wir haben hier ein Analogon mit den Veränderungen des Uterus beim Weibchen nach doppelseitiger Entfernung der Eierstöcke.

Die einseitige Entfernung der Hoden hat keine Wachsthumsänderung der Bläschen im Gefolge; dieselben bleiben vielmehr in symmetrischer Anordnung und Grösse bestehen und zeigen beiderseits, auf der normalen, wie auf der operirten Seite den gleichen Füllungszustand. Histologisch bietet weder die Schleimhaut des Bläschens, noch deren Secret ein von der Norm abweichendes Aussehen.

Da die Annahme, dass das Secret des Bläschens der operirten Seite, dem contralateralen Hoden entstamme, ausgeschlossen ist, folgt, dass das Secret an

Ort und Stelle in den Bläschen gebildet wird, woraus die secretorische Natur der Samenblasen wenigstens beim Meerschweinchen sichergestellt erscheint.

Eine Controle dieser Verhältnisse bei Sectionen von Individuen, bei welchen im jugendlichen Alter die einseitige Ablatio testis gemacht wurde, könnte meiner Ansicht nach für die Entscheidung der gleichen Frage beim Menschen von grossem Belange sein.

III. SITZUNG VOM 24. JÄNNER 1895.

Bei Eröffnung der Sitzung bringt der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, zur Kenntniss, dass nach einer vorläufigen Mittheilung des hiesigen Hof- und Gerichtsadvocaten Herrn Dr. Othmar Reiser der gestern verstorbene Wiener Bürger Herr Joseph Treitl, Director der Ersten Österreichischen Sparcassa, die kaiserliche Akademie der Wissenschaften testamentarisch zur Universalerbin seines beträchtlichen Vermögens eingesetzt hat.

Zugleich theilt der Vorsitzende aus dem Wortlaute des vom genannten Testamentsexecutor bekanntgegebenen §. 9 des Testamentes vom 9. Mai 1880 einen Auszug mit.

Die anwesenden Mitglieder geben den Gefühlen der Dankbarkeit für den hochherzigen Spender durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1894), Abtheilung III der Sitzungsberichte vor.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Staatsgymnasium im V. Bezirke in Wien, übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (11. Fortsetzung).

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht drei Arbeiten aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien:

1. »Über die Affinitätsconstanten der mehrbasischen Säuren und der Estersäuren«, von Dr. R. Wegscheider.

2. »Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung«, von Dr. R. Wegscheider.
3. »Über den Nicotinsäureäthylester und die Überführung desselben in β-Amidopyridin«, von Felix Pollák.

Der Vorsitzende übergibt mit Bezug auf die in der Sitzung vom 10. Jänner l. J. vorgelegte Serie der neuesten Mondarbeiten von Herrn Director Dr. L. Weinek in Prag die eingelangten Fortsetzungen.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

IV. SITZUNG VOM 7. FEBRUAR 1895.

Der Secretär legt das erschienene Heft X (December 1894) der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Prof. Zd. H. Skraup übersendet drei im chemischen Institut der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen, betitelt:

1. »Notiz über das Cinchotenin«, von Dr. P. Fortner.
2. »Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchotin und Hydrochinin,« von Dr. G. Pum.
3. »Über Cinchotin und Cinchotenin,« von Prof. Zd. H. Skraup.

Das c. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag: »Über eine neue Bildungsweise des Pr—2,3-Dimethylindols«, von K. Brunner.

Herr Prof. Dr. H. Chiari in Prag übersendet eine Abhandlung: »Über Veränderungen des Kleinhirns, des Pons und der Medulla oblongata infolge von cogenitaler Hydrocephalie des Grosshirns«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Herrn F. Haiser durchgeführte Arbeit: »Zur Kenntniss der Inosinsäure«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Prof. G. v. Niessl in Brünn, betitelt: »Untersuchungen über den Einfluss der räumlichen Bewegung des Sonnensystems auf die Vertheilung der nachweisbaren Meteorbahnen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht folgende Mittheilung von Dr. Victor Schumann in Leipzig: »Zur Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. A. Lieben überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. C. Liebermann aus Berlin: »Zur Formel der Quercetinderivate«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht folgende zwei Arbeiten aus dem III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien, von Herrn Paul Cohn:

1. »Über einige Derivate des Phenylindoxazens.« (II. Mittheilung).
2. »Über die Bildung von Cyclophenylenbenzylidenoxyd.«

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Medicinisch-naturwissenschaftliche Gesellschaft zu Jena, Denkschriften, IV. Band. Prof. Semon, R., mit Unterstützung des Herrn Dr. P. v. Richter: Zoologische Forschungen in Australien und dem Malayischen Archipel in den Jahren 1891—1893. I. Bd.: Ceratodus (I. Lieferung). (Mit 8 Tafeln und 2 Textfiguren). Text und Atlas. — II. Bd.: Monotremen und Marsupialier (I. Lieferung). (Mit 11 Tafeln und 20 Textfiguren). Text und Atlas. — V. Bd.: Statistik und Thiergeographie (I. Lieferung). (Mit 5 Tafeln und 6 Textfiguren). Text und Atlas. — Jena, 1893—1894; 4°.

Société Belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie in Brüssel, Bulletin: Tome I—VIII, Brüssel, 1887—1894, 8°.

V. SITZUNG VOM 14. FEBRUAR 1895.

Herr Dr. H. Rabl in Wien spricht den Dank aus für die ihm von der kaiserl. Akademie zur Fortsetzung seiner Studien an der zoologischen Station in Neapel über die Pigment-Entwicklung niederer Thiere bewilligte Unterstützung.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von dem Assistenten dieses Institutes Dr. J. v. Geitler, betitelt: »Schwingungsvorgang in complicirten Erregern Hertz'scher Wellen«.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine Abhandlung von Prof. P. Bachmetjew aus Sofia: »Über die Vertheilung der magnetischen Verlängerung in Eisendrähten«.

Herr Prof. Dr. Ign. Klemenčič in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Beobachtungen über gleichzeitige Magnetisirung in circularer und axialer Richtung«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Zur Kenntniss der *Zoantharia tabulata*« von Herrn J. Wentzel, k. k. Realschullehrer in Laibach.
2. »Beitrag zur Construction von Krümmungskugeln an Raumcurven«, von Herrn J. Sobotka in Wien.

Das w. M. Herr Prof. Albrecht Schrauf überreicht eine Abhandlung des Universitätsassistenten Herrn Carl Hlawatsch: »Über eine neue Kupferantimon-Verbindung aus der k. k. Hütte zu Brixlegg«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. G. Tschermak legt im Namen der Commission für die petrographische Erforschung der Centralkette der Ostalpen den Bericht des c. M. Herrn Prof. F. Becke in Prag über die diesjährigen Aufnahmen vor.

VI. SITZUNG VOM 21. FEBRUAR 1895.

Der Vicepräsident der Akademie Herr Prof. E. Suess führt den Vorsitz.

†

Der Vorsitzende gibt der tiefen Trauer Ausdruck über das am 18. Februar erfolgte Ableben des Ehrenmitgliedes der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Seiner kaiserlichen und königlichen Hoheit

des durchlauchtigsten Herrn

ERZHERZOGS ALBRECHT.

Die Mitglieder nehmen stehend diese Trauerkundgebung entgegen.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1894), Abtheilung II. b des 103. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Ferner legt der Secretär eine Abhandlung von Dr. Sokrates A. Papavasiliu, Privatdocenten an der Universität in Athen, unter dem Titel: »Das grosse Dislocationsbeben von Lokris vom 20. und 27. April 1894« vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht eine Abhandlung: »Über die Composition der binären quadratischen Formen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit: »Über Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine im III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: »Über *o*-Bromphenylnaphtylketon«, vor Dr. R. J. Knoll und Paul Cohn.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. III. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

VII. SITZUNG VOM 7. MÄRZ 1895

Der Secretär legt das erschienene Heft IX—X (November und December 1894), Abtheilung II. a. des 103. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft I (Jänner 1895) des 16. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Herr Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die Erstarrungswärme in Lösungen«.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn F. C. Lukas, Rechnungsofficial der k. k. statistischen Central-Commission in Wien mit der Aufschrift: »Rotationsreihen« vor.

Das w. M. Herr Oberbergrath E. Mojsisovics Edler v. Mojsvár überreicht eine Abhandlung des Herrn Gejza v. Bukowski in Wien, unter dem Titel: »Die levantinische Molluskenfauna der Insel Rhodus« (II. Theil, Schluss).

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht folgende zwei im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeiten von Carl Oettinger:

1. »Über die Umwandlung des Triamidophenols in das 1-, 2-, 3-, 5-Phentetrol«.
2. »Zur Kenntniss der Acetylproducte des Triamidophenols«.

Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer überreicht eine Abhandlung von Dr. A. Bittner in Wien: »Über zwei ungenügend bekannte Crustaceen des Vicentinischen Eocäns«.

Herr Dr. Ed. Mahler in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Zur Chronologie der Babylonier«.

Herr Prof. Dr. Wilhelm Wirtinger an der k. k. Universität in Innsbruck überreicht eine Mittheilung: »Zur Theorie der allgemeinen Thetafunctionen«.

Schliesslich legt der Vorsitzende, Herr Prof. E. Suess, eine neue Collecte von photographischen Mondbildern vor, welche Herr Prof. Dr. L. Weineck, Director der k. k. Sternwarte in Prag, mit einem hierauf bezüglichen Schreiben eingesandt hat.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Ithaka, U. S. New York, Cornell University, The Physical Review. Editors: Edward L. Nichols and Ernest Merritt. Vol. II.—X. January—February 1895. New York, 1895; 8°.

VIII. SITZUNG VOM 14. MÄRZ 1895.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1894), Abtheilung I des 103. Bandes der Sitzungsberichte vor, womit nun der Druck dieses Bandes in allen Abtheilungen vollendet ist.

Das w. M. Herr Oberbergrath E. Mojsisovics Edler v. Mojsvár legt eine Abhandlung von Dr. Carl Diener vor, unter dem Titel: »Mittheilungen über triadische Cephalopodenfaunen von der Ussuri-Bucht und der Insel Russkj in der ostsibirischen Küstenprovinz«.

Das w. M. Herr Prof. A. Weichselbaum überreicht eine Abhandlung aus dem pathologisch-anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien von Dr. K. Buday, betitelt: »Beiträge zur Lehre von der Osteogenesis imperfecta«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. J. v. Hepperger in Graz unter dem Titel: »Über die Helligkeit des verfinsterten Mondes und die scheinbare Vergrösserung des Erdschattens«.

Herr Dr. F. Czapek überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Wiener Universität ausgeführte Arbeit: »Über Zusammenwirken von Heliotropismus und Geotropismus«.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident E. Suess, zeigt und bespricht zwei von dem ausw. c. M. Herrn M. Loewy, Director der Pariser Sternwarte, und Herrn Puiseux mit dem grossen Equatorial coudé dieser Sternwarte angefertigte Bilder von Theilen des Mondes.

Beiträge zur Lehre von der Osteogenesis imperfecta

von

Dr. **K. Buday.**

Aus dem pathologisch-anatomischen Institute in Wien.

(Mit 6 Tafeln.)

Es gibt eine ganze Reihe von allgemeinen Knochenerkrankungen, welche ein beträchtliches Zurückbleiben im Längenwachsthum zur Folge haben. So z. B. bildet bei der Rhachitis, Mikromelie, Nanosomie und Rhachitis foetalis die Kürze und die relative Dicke der Extremitäten eine der auffälligsten Erscheinungen. Diese Ähnlichkeit in der äusseren Erscheinung gab zu mannigfachen Verwirrungen und Verwechslungen Anlass, und erst die mikroskopischen Untersuchungen brachten durch das Feststellen der wesentlichen histologischen Merkmale die erwünschte Klärung.

Insbesondere ist es gelungen, eine Krankheit, die früher schlechtweg als eine angeborene Form der Rhachitis angesehen wurde, von der rhachitischen Erkrankung ganz zu trennen, und festzustellen, dass ihr wesentliches histologisches Merkmal die sehr mangelhafte oder abnorme präparatorische Knorpelwucherung bildet.

Dementsprechend wurde in solchen Fällen die alte unpassende Benennung Rhachitis foetalis aufgegeben und die Krankheit mit Rücksicht auf die Knorpelveränderung als Mikromelia chondromalacica, Chondrodystrophia, Achondroplasia etc. benannt. Kundrat nannte sie wegen der Compactheit der Diaphyse Osteosklerosis congenita.

Die histologischen Untersuchungen haben des Weiteren erwiesen, dass in einigen Fällen der angeborenen Knochenerkrankungen, die früher auch der Krankheitsgruppe der Rhachitis zugezählt wurden, die obenerwähnten Knorpelveränderungen fehlen, während die Bildung des Knochengewebes sehr mangelhaft ist. Diese Fälle sind unter Anderem auch durch die mannigfachen intrauterinen Fracturen und Callusbildungen charakterisirt; sie werden unter verschiedenen Namen angeführt, wie Osteoporosis congenita (Kundrat), Fragilitas ossium congenita (Klebs), Osteogenesis imperfecta (Vrolik und Stilling).

Im Wiener pathologisch-anatomischen Museum befinden sich drei Präparate von dieser Erkrankung, zwei davon in Alkohol aufbewahrt. Durch das freundliche und bereitwillige Entgegenkommen des Herrn Prof. Weichselbaum wurde mir die mikroskopische Untersuchung dieser zwei Fälle gestattet.

Indem ich nun das Ergebniss dieser Untersuchungen, die einigermassen zur Erweiterung der diesbezüglichen Kenntnisse beitragen dürften, mittheile, fühle ich mich zugleich verpflichtet, Herrn Prof. Weichselbaum für seine Unterstützung bei meinen Untersuchungen meinen besten Dank auszusprechen.

Der eine dieser Fälle wurde in der hiesigen II. geburtshilflichen Klinik beobachtet. Das Kind wurde am 8. Juni 1894 geboren und kam acht Tage später in die Findelanstalt. Aus der Krankengeschichte, die mir Herr Dr. Eugen Cissel, Secundararzt der n. ö. Findelanstalt freundlichst zur Verfügung stellte, geht Folgendes hervor:

»Am 17. Juni kam das Kind in die Findelanstalt; sein Aufnahmsgewicht betrug 1500 *g*. Die Mutter war jung, schwach gebaut, aber gesund, klagte über keinerlei Symptome, welche auf eine Osteomalacie hätten schliessen lassen können, gab aber an, dass der Vater des Kindes ein ganz junger, kaum zwanzigjähriger Fabriksarbeiter sei.«

»Das Kind zeigte eine auffallende Verkrüppelung der Extremitäten (Fig. 1). Die oberen Extremitäten nach der Beugeseite zu an mehreren Stellen des Ober- und Unterarmes gebogen, an den Knickungsstellen in der Mitte der Röhren-

knochen mit starken Callusauftreibungen, aber nicht beweglich. Die unteren Extremitäten noch stärker gekrümmt, und zwar sowohl nach der Beugeseite zu, als auch um die Axe verdreht. An den Knickungsstellen dieser Knochen, etwa in der Mitte, starke Auftreibungen; keine abnorme Beweglichkeit, keine Crepitation. Hinterhaupt ganz weich, durch die Rückenlage etwas plattgedrückt. Kopfform im Übrigen rund, Gesichtsausdruck greisenhaft. Thorax mässig gut gewölbt, an den Knorpelfugen Auftreibungen.«

»Das Kind war bei der Brust und nahm allmälig, aber constant zu. Am 26. Juli 1600 *g*, am 1. Juli 1670 *g*, am 13. Juli 1800 *g*. Das Gewicht blieb dann stehen auf 1800 *g* bis zum Tode, welcher am 20. Juli 1894 erfolgte.«

Bei der Obduction, welche Herr Prof. Kolisko vornahm, wurde in Kürze Folgendes constatirt: Hinterhaupt ganz weich, collabirt, Schädelknochen durchscheinend. Die Knochen der oberen und unteren Extremitäten in der Mitte oder mehr unterhalb derselben gebrochen und wieder zusammengeheilt, mit starker Callusbildung. Die Markhöhle ganz erheblich erweitert auf Kosten der Knochensubstanz. Die Oberfläche der Knochen nicht rauh, der Durchschnitt porös. An den Epiphysen keine Auftreibungen.

Nach Entfernung der Weichtheile wurde das Skelet der Leiche in Alkohol aufbewahrt; dasselbe zeigt höchst auffallende Veränderungen (Fig. 2).

Die Pars orbitalis des Stirnbeines ist sehr dünn, rechts beinahe membranartig. Die Pars frontalis ist verknöchert, doch etwas dünner als normal. Die Seitenwandbeine liegen mit ihren vorderen Partien nahe aneinander, während die hinteren Theile 8 *cm* weit von einander abstehen und eine grosse dreieckige Fläche zwischen sich fassen, welche in einem membranartigen faserigen Grundgewebe zahlreiche kleine, zumeist radial gestellte Knochenplättchen enthält. Der untere Theil der Hinterhauptschuppe ist verknöchert, während an Stelle des oberen Theiles in einem ähnlichen faserigen Grundgewebe dicht neben einander stehende, gleichfalls radial gestellte Knochenblättchen eingebettet liegen. Die knöcherne Wand des Foram. occip. magnum ist mit der Hinterhauptschuppe beweglich verbunden;

zwischen dem Keilbein und dem Basaltheil des Hinterhauptbeines ist knorpeliges Zwischengewebe nachweisbar. Die Warzenfortsätze sind verknöchert, doch vom Schuppentheil des Schläfenbeines durch häutiges Zwischengewebe getrennt; an Stelle der Schläfenbeinschuppe eine kronenstückgrosse Knochenplatte, die durch eine fingerbreite häutige Zone begrenzt wird. Die grossen Flügel des Keilbeins enthalten in einem häutigen Grundgewebe je eine kleine dünne Knochenplatte; die kleinen Flügel sind in ihrer Mitte beweglich, der Keilbeinkörper verknöchert.

Die Joch- und Oberkieferbeine beiderseits pergamentartig dünn, dem Fingerdruck nachgebend, dessgleichen der vordere Theil des äusseren Orbitalrandes. Der Unterkiefer ist verknöchert, ohne auffallend dick zu sein.

Die rechte Thoraxhälfte ist abgeflacht, breiter, während die linke in ihrem sagittalen Durchmesser vergrössert ist; die Richtung des Brustbeines weicht gegen die Wirbelsäule von rechts oben nach links unten ab. Sternum noch knorpelig; die Rippen an der Knorpelgrenze etwas breiter. An denselben mehrere knotenförmige und ringförmige Verdickungen, und zwar in der vorderen Axillarlinie an der vierten bis zehnten Rippe, in der hinteren Axillarlinie an der siebenten bis zehnten Rippe und in der Scapularlinie an der achten Rippe, so dass die letztgenannte Rippe drei Verdickungen aufweist. Die callusartigen Auftreibungen, welche an den aufeinander folgenden Rippen zwei ziemlich regelmässige Längsreihen bilden, sind zum Theil noch beweglich, zum Theil aber schon hart und compact, während der übrige Theil der Rippenknochen weniger resistent ist und die dünne Knochenschale dem Fingerdruck nur geringen Widerstand leistet. An den Rippenknorpeln keine Abnormitäten.

Der obere Theil der Wirbelsäule, und zwar die Hals- und oberen Brustwirbel zeigen eine nach links convexe, die unteren Brust- und die Lendenwirbel eine nach rechts convexe Verkrümmung; das Kreuz- und Steissbein weichen wieder nach links ab.

Der mediale Theil des rechten Schlüsselbeines ist gebrochen; in der Mitte des linken eine spindelförmige Ver-

dickung. Die Schultergräten sind verknöchert, die Schuppe des Schulterblattes sehr dünn, häutig, nur in ihrem unteren Winkel an einer kleinen Stelle knorpelig.

Das Becken steht schief, die rechte Spina ant. sup. liegt tiefer, mehr vorne und näher zur Medianlinie als die linke. Das Becken selbst ist sonst symmetrisch, die Knochen etwas dünner, doch nicht gebrochen.

Der rechte Oberarm ist an der Grenze seines oberen und mittleren Drittels stark verdickt und zeigt eine nach vorne convexe Verkrümmung, die Diaphyse auch sonst viel dicker als gewöhnlich. An der Grenze des mittleren und unteren Drittels wieder eine Verdickung und eine mit der Convexität nach vorne und auswärts gerichtete Krümmung; die Callusmasse noch nicht ganz fest.

Der rechte Radius zeigt im oberen Theile des mittleren Drittels fest verwachsene Bruchenden, welche eine nach vorn convexe Krümmung bilden; das untere Bruchende ist ringförmig verdickt. Die rechte Ulna in derselben Höhe wie der Radius gebrochen und verdickt, die Bruchenden ohne Deviation knöchern verwachsen. 8 *mm* oberhalb dieser Stelle eine ähnliche ringförmige Verdickung.

Der Carpus ist noch knorpelig, die Metacarpalknochen und Phalangen haben eine dünne nachgiebige Knochenschale weisen aber sonst nicht Abnormes auf.

Der linke Oberarm zeigt ziemlich ähnliche Veränderungen wie der rechte; im unteren Theil des mittleren Drittels eine nach vorn convexe, mässige Krümmung und Verdickung, die Bruchenden noch beweglich.

Der linke Radius ist in der Mitte gebrochen, die Bruchenden nicht verdickt, beweglich; das unterste Viertel desselben bedeutend dicker, mit einer nach hinten convexen Verkrümmung. Die linke Ulna ist an der Grenze des oberen und mittleren Drittels stark verdickt und nach hinten gekrümmt. An der Grenze des mittleren und unteren Drittels abnorme Beweglichkeit, der untere Theil verdickt.

Hand, Mittelhand und Finger wie rechts.

Der linke Oberschenkel ist stark abducirt und nach auswärts rotirt, seine obere Hälfte hochgradig verdickt, formlos,

und bildet mit der unteren Hälfte einen nach aussen offenen Winkel von 120°, wo eine geringe Beweglichkeit zu constatiren ist. Auch die untere Hälfte des Oberschenkels ist verdickt, doch ist diese Verdickung ebenso wie bei der oberen Hälfte ungleichmässig.

Das Knie ist flectirt, die linke Tibia in der Mitte gebrochen; die Bruchenden sind mässig aufgetrieben, leicht beweglich und bilden einen nach vorne gerichteten Winkel von 90°. Die Bruchflächen zeigen spongiöse Knochensubstanz ohne Markraumbildung. An der Grenze des mittleren und unteren Drittels eine nach aussen und vorne convexe Krümmung mit mässiger Beweglichkeit. Durch diese Verkrümmungen wird die Stellung der unteren Extremität derart verändert, dass die Fusszehen das rechte Tuber ossis ischii berühren.

Das linke Wadenbein in seinem oberen Drittel und in dem unteren Theil des mittleren Drittels gebrochen und ähnlich wie die Tibia verkrümmt.

Der Tarsus noch knorpelig, an den Metatarsalknochen und Phalangen keine Verdickungen; das Periost mit den Knochen meistens innig verwachsen.

Die knorpeligen Epiphysen und die Gelenkflächen der Extremitäten zeigten bei der makroskopischen Untersuchung keine nennenswerthe Veränderung, während die Knochen überall stark verdickt sind; insbesondere zeigt die Diaphyse in ihrer Mitte nicht die regelmässige Verjüngung der Röhrenknochen, so dass der Unterschied zwischen der Dicke der Epi- und Diaphysen viel weniger ausgeprägt ist als gewöhnlich.

Da am häutigen Schädeldach keine genauen Messungen aufgenommen werden konnten, haben unsere diesbezüglichen Zahlen nur einen annähernden Werth. Die Peripherie des Schädels beträgt ungefähr 31 *cm*, der sagittale Durchmesser desselben annähernd 9 *cm*. Am aufgesägten Schädel war der quere und der mentooccipitale Durchmesser nicht zu bestimmen.

Die beiden Unterkieferwinkeln sind 8 *cm*, der äussere Rand der rechten und linken Augenhöhle 6 *cm* von einander entfernt; die Schläfenbeinschuppe misst 2 *cm* im Durchmesser, das linke Seitenwadenbein ist von vorn nach hinten 5·6 *cm*, das rechte 6·2 *cm* lang.

Die Länge der Wirbelsäule beträgt vom Atlas bis zum Os coccygis 17 *cm*.

Die Länge des Sternum 4·9 *cm*.

Die Entfernung vom Jugulum sterni bis zur Symphyse 12 5 *cm*.

Das rechte Schlüsselbein ist 3·5 *cm* lang.

Die Länge des inneren Schulterblattrandes beträgt 3 *cm*.

Der Querdurchmesser des unteren Theiles des Thorax ist 9·8 *cm*. Der sagittale Durchmesser desselben rechts 5·8 *cm*, links 4 *cm*.

Vom Processus xyphoideus bis zu der am meisten lateral befindlichen Stelle des Rippenbogens rechts 5·2 *cm*, links 4·7 *cm*.

Die Distanz der Spinae ant. sup. 6·2 *cm*.

Conjugata vera des Beckeneinganges 2·3 *cm*.

Querdurchmesser des Beckeneinganges 2·6 *cm*.

Der rechte schräge Durchmesser des Beckeneinganges 2·7 *cm*.

Der linke schräge Durchmesser des Beckeneinganges 2·5 *cm*.

Die linke obere Extremität vom Acromion bis zur Spitze des zweiten Fingers in gerader Linie 15·0 *cm*, die rechte 15·5 *cm* lang.

Der linke Oberarm 6·2 *cm* lang, seine Peripherie unmittelbar unter dem Humeruskopf 4·6 *cm*, in der Mitte 4 *cm*, an der unteren Epiphyse 4 *cm*; der Querdurchmesser oben 1·8 *cm*, in der Mitte 1·4 *cm*, unten 1·6 *cm*. Die linke Ulna 5·3 *cm* lang, ihre Dicke in der Mitte 4 *mm*, unmittelbar oberhalb und unterhalb dieser Stelle 8·5 *mm*, beziehungsweise 6 *mm*. Der linke Radius 4·2 *cm* lang, in der Mitte 4 *mm*, an seinem unteren Ende 8 *mm* dick.

Der rechte Oberarm ist 5·8 *cm* lang, seine Peripherie unter dem Kopf 4·7 *cm*, in der Mitte 4·3 *cm*, an der unteren Epiphyse 4·5 *cm*. Der rechte Radius 4·3 *cm* lang, das Köpfchen 7·5 *mm*, die verdickte Stelle der Diaphyse 8 *mm*, das untere Ende 9 *mm* breit.

Die Länge des linken Oberschenkels beträgt, an der Concavität gemessen, 6 *cm*, an der Convexität 8 *cm*, seine Peripherie unter dem Trochanter 5·8 *cm*, unmittelbar oberhalb des Winkels

4·7 *cm*, unterhalb desselben 6 *cm*, am Knie selbst 6·2 *cm*. Der Durchmesser des Knochens unterhalb des Winkels beträgt 1·9 *cm*.

Die linke Tibia an der concaven Seite 5·5 *cm*, auf der convexen Seite 6·5 *cm* lang; ihre Breite oben 2·2 *cm*, an der Stelle des Bruches 1·4 *cm*.

Die rechte untere Extremität wurde behufs mikroskopischer Untersuchung theils in Müller'scher Flüssigkeit, theils in absolutem Alkohol conservirt.

Die in der sagittalen Ebene durchgesägte, in der Mitte der Diaphyse spindelförmig verdickte rechte Tibia zeigt eine nach vorn convexe Krümmung. Fig. 3, *A*. Ihre Länge misst an der convexen Seite 5·7 *cm*, an der concaven (hinteren) 4·2 *cm*; die obere Epiphyse 9 *mm*, die untere 7·5 *mm* lang. Die Dicke der Tibia beträgt: in der oberen Epiphyse 11·8 *mm*, an der Grenze des oberen und mittleren Drittels 9·5 *mm*, in der Mitte der Diaphyse 13 *mm*, an der Grenze des mittleren und unteren Drittels 8 *mm*, in der unteren Epiphyse 9·5 *mm*.

In der oberen Epiphyse der Tibia befindet sich ein Knochenkern von 3·5 *mm* Durchmesser.

Am Durchschnitt ist die Corticalsubstanz, soweit sie makroskopisch zu beurtheilen ist, nirgends breiter als 0·3—0·4 *mm*, an der convexen Seite meistens kaum 0·1—0·2 *mm* breit. An der concaven Seite ist die Corticalis etwas breiter. Während unter normalen Verhältnissen die Spongiosa das obere und untere Drittel der Diaphyse umfasst, besteht hier am oberen und unteren Ende der Diaphyse eine höchstens 3—4 *mm* breite spongiöse Zone, der übrige Theil der Diaphyse enthält ausser der dünnen Corticalis nur Knochenmark, aber beinahe gar keine Knochenbälkchen. Eine Ausnahme bildet nur die spindelförmige Anschwellung der Diaphysenmitte, die von zahlreichen feinen Knochenbalken gleichmässig durchzogen, weder einen Markraum, noch eine Andeutung von Corticalsubstanz erkennen lässt.

Das rechte Femur ist auch verkrümmt und sehr bedeutend verdickt, die Verdickung beginnt in unmittelbarer Nähe der Epiphyse. Auf der Sägefläche befindet sich an der Grenze des oberen und mittleren Drittels bei vollständigem Mangel einer

Knochenrinde eine spindelförmige Auftreibung des Knochens mit feinem spongiösen Balkenwerk; oberhalb dieser Stelle sieht man in scharfer Abgrenzung eine 2—2·5 *mm* breite, vollständig verkalkte Knochenrinde, die sich allmälig gegen die Epiphyse verjüngt. Die spongiöse Zone der Diaphysenenden ist hier beträchtlicher als bei der Tibia, immerhin aber gegenüber der Norm sehr spärlich entwickelt.

Das zweite Präparat stammt von einem mehrere Wochen alten Findling; es war im Mai 1885 dem pathol.-anat. Museum zugesendet worden.

Die Veränderungen der einzelnen Knochen zeigen viel Ähnlichkeit mit dem ersten Falle. Die Ränder der Schädelknochen, namentlich des Stirn-, Schläfen-, Hinterhauptbeins und der Seitenwandbeine sind nicht vollständig verknöchert; in dem häutigen Grundgewebe finden sich kleine radiär gestellte Knochenplättchen. Die Knochenrinde der Gesichtsknochen dünn.

An der Wirbelsäule nichts abnormes. Die Configuration des Thorax normal, die Rippenepiphysen mässig verdickt. An der dritten und neunten Rippe finden wir beiderseits in der Axillarlinie eine sehr ausgesprochene Verdickung, an der sechsten bis achten Rippe ausserdem auch in der Mammillarlinie eine mässigere Auftreibung. Der entsprechende Theil des Thorax ist etwas flacher. Diese Verdickungen bilden, besonders auf der linken Seite, zwei ziemlich regelmässige Längsreihen.

Der linke Oberarm ist abducirt, in seiner Mitte eine nach vorne convexe Krümmung mit starker Verdickung. Das mittlere Drittel des linken Radius ist dünn, sein oberes und unteres Drittel bedeutend dicker. Die Ulna nach hinten verkrümmt, an der Grenze des mittleren und unteren Drittels eine ringförmige Verdickung.

Das rechte Schlüsselbein ist in der Mitte spindelförmig aufgetrieben. Der rechte Oberarm in der sagittalen Ebene durchgesägt (Fig. 3, *B.*); derselbe ist im Allgemeinen dem linken ähnlich verkrümmt und verdickt. Seine Corticalsubstanz stark verdünnt, nur die Bruchenden selbst sind verdickt; sie bilden eine 1—2 *mm* breite Schicht, die aus querverlaufenden Balken zusammengesetzt erscheint. Im Callus selbst ist keine Knochenrinde zu erkennen; an der Grenze des Callus in der Fortsetzung

der plötzlich absetzenden Knochenrinde findet sich ein linsengrosses, in das spongiöse Balkenwerk eingelagertes Knorpelstück (Fig. 3, *B*, *a*). Das untere und obere Drittel des Radius ist so wie links stark verdickt. An der diffus verdickten Ulna drei ringförmige Auftreibungen; eine Deviation ist nicht bemerkbar.

Der linke Oberschenkel abducirt; an der Grenze seines mittleren und unteren Drittels eine nach aussen convexe Krümmung. Am mittleren Drittel der linken Tibia eine hochgradige nach vorne convexe Verkrümmung; die Fibula ganz ähnlich verändert.

Die rechte untere Extremität ist in der sagittalen Richtung durchgesägt. Der rechte Oberschenkel bedeutend verdickt und an der Grenze des mittleren und unteren Drittels verkrümmt. Die rechte Tibia weist zwei Verkrümmungen auf, eine an der Grenze des mittleren und oberen Drittels, und eine bedeutend stärkere im unteren Theile des mittleren Drittels, mit nach vorne gerichteter Convexität und bedeutender Verdickung (Fig. 3, *C*). Auf dem Längsschnitte sind die Knochenbalken der Diaphysenenden ziemlich spärlich und dünn, während dieselben in der callusartigen Auftreibung der Diaphysenmitte ein feines Netzwerk bilden. Die sonst abnorm dünne Knochenrinde wird an der Grenze der Callusbildung erheblich dicker, indem auf die äussere Fläche der alten Corticalis quere Balken sich auflagern. In der Callusmasse bemerken wir keine Knochenrinde mehr, aber an der Stelle, wo letztere plötzlich aufhört, liegen einzelne Knorpelinseln.

Zur näheren Kenntniss des Falles erwähnen wir noch die folgenden Messungen:

Die Länge der Wirbelsäule vom Atlas bis zum Os coccygis ist 20·2 *cm*.

Die Entfernung vom Jugulum Sterni bis zur Symphyse 17 *cm*.

Die linke obere Extremität 15·3 *cm*, die rechte 12 *cm* lang. Der linke Oberschenkel 6·7—7·5 *cm*, die linke Tibia 5·2 bis 7 *cm*, der linke Oberarm 6—6·5 *cm* lang (je nachdem auf der concaven oder convexen Seite gemessen wird). Die linke Ulna 5·8 *cm*, der Radius 5·2 *cm* lang. Die Peripherie des linken Oberschenkels beträgt in seinem unteren Drittel 6·5 *cm*, die des

linken Oberarmes im mittleren Drittel 5·8 *cm*. Das mittlere Drittel der linken Tibia ist 1·6 *cm* dick.

Die Länge der rechten Tibia beträgt 5·5—6·5 *cm*, die des rechten Oberarmes 6·1 *cm*, seine Diaphyse ist 4·3 *cm*, die obere Epiphyse 1 *cm* lang.

Die Dicke dieser letztgenannten zwei Knochen ist an verschiedenen Stellen sehr wechselnd, und zwar:

	Tibia	Humerus
In der oberen Epipsyse	14 *mm*	16 *mm*
Oberhalb der callösen Verdickung	11·5	12
Unterhab der callösen Verdickung	11	8
In der callusartigen Verdickung selbst	15·5	16
In der unteren Epiphyse	12	10

Zur mikroskopischen Untersuchung des ersten Falles wurden hauptsächlich der rechte Oberschenkel und das rechte Schienbein benützt, ferner zwei untere Brustwirbel, zwei Rippen, das obere Ende des rechten Radius und der rechten Fibula, der erste Metatarsus und ein unvollkommen verknöcherter Theil des häutigen Schädeldaches.

Die in Müller'scher Flüssigkeit aufbewahrte Hälfte der Tibia war soweit decalcinirt, dass es keiner weiteren Entkalkung mehr bedurfte. Die in Alkohol conservirten Knochen wurden in Ebner'scher Flüssigkeit entkalkt, kleine Stücke auch ohne vorherige Entkalkung geschnitten; behufs Controle untersuchten wir in derselben Weise die entsprechenden Knochen eines normal gebauten, nicht ganz ausgetragenen, neugeborenen Kindes.

Um das Ergebniss dieser Untersuchungen einigermassen übersichtlich darzustellen, wollen wir zuerst die endochondrale Ossification besprechen.

Ein Längsschnitt des oberen Theiles der Tibia zeigt (Fig. 4), dass der Knorpel gegen die Ossificationsgrenze dieselben Veränderungen aufweist, welche für die normale enchondrale Ossification charakteristisch sind. Nach der Zone der regellos zerstreuten, vereinzelten Knorpelzellen finden wir zuerst 2—3, dann 5—10 und mehrere Zellen in einer gemeinschaftlichen Kapsel; die gewucherten Zellen bilden schmale,

lange Säulen, die mit der Längsaxe der Diaphyse parallel laufen. Später werden die Zellsäulen (Fig. 4, *a*) noch länger, die Zellen bedeutend grösser, nicht abgeplattet, sondern cubisch, unter gleichzeitiger Reducirung der Intercellularsubstanz auf schmale längliche Bälkchen.

Die Verkalkung dieser Bälkchen erfolgt in einer ziemlich regelmässigen, horizontalen Linie in ausgiebiger und gleichmässiger Weise. Das Aufbrechen und Einschmelzen der Knorpelkapseln, das Erscheinen der Markraumgefässe in diesen Kapselräumen (Fig. 4, *b*), die schmale längliche Gestalt der primären Markräume, all' das zeigt kein wesentliches Abweichen von der Norm, und nur die genauere Vergleichung mit normalen Fällen lässt einen nicht sehr wesentlichen Unterschied an der Wucherungszone des Knorpels erkennen, indem nämlich dieselbe gegen die Norm etwa um den vierten Theil kürzer ist.

Das weitere Schicksal der Knorpelreste, überhaupt der weitere Verlauf der enchondralen Ossification, zeigt dagegen sehr auffallende Abweichungen von den normalen Verhältnissen. Das erste, was wir sogleich bemerken, ist die baldige Resorption und das Verschwinden der verkalkten Knorpelreste. Die an der Epiphysengrenze befindlichen regelmässigen, langgestreckten Richtungsbalken des verkalkten Knorpels sind in der nächsten Schichte auf einzelne spärliche, dünne und meistens sehr kurze Reste reducirt (Fig. 4, *c*). Noch etwas tiefer gegen die Diaphyse hin enthalten die neugebildeten Knochenbälkchen des Knochenmarkes gar keine verkalkten Knorpelreste (Fig. 4, *g*).

Während in normalen Fällen beinahe alle Knochenbälkchen der Spongiosa bis zum Beginn der Markraumbildung, also bis zum mittleren Drittel des Röhrenknochens, wohlerhaltene lange Knorpelreste beherbergen, finden sich in unserem Falle, ungefähr 2 *mm* von der Epiphysengrenze entfernt, gar keine Knorpelreste mehr. (Zur Darstellung dieser Verhältnisse haben wir die Schnitte meistens mit Hämatoxylin und Eosin, manche auch mit Carmin gefärbt.)

Die kurzen, regellos zerstreuten Knorpelreste sind an der Verknöcherungsgrenze hie und da von einem Lager polygonaler

Osteoblasten bedeckt, im Allgemeinen scheint aber die Zahl der Osteoblasten in der nächsten Nähe der Epiphysengrenze gegen die Norm etwas vermindert zu sein. Anderseits findet sich in den Buchten dieser Knorpelbälkchen eine auffallend grosse Anzahl von Riesenzellen, meistens dem diaphysären Ende des Bälkchens anliegend, eine Erscheinung, die zwar auch normal, jedoch in viel beschränkterem Masse vorkommt.

An solchen verkümmerten Knorpelresten finden wir die ersten Ablagerungen der Knochensubstanz, jedoch etwas weiter von der Epiphyse entfernt als in normalen Fällen. Der aus Knochengewebe bestehende schmale Saum der Knorpelreste verbreitert sich nur sehr unbedeutend gegen die Diaphyse hin. Während in normalen Fällen die Knochenbälkchen durch Apposition bald ziemlich mächtig und breit werden, bleiben sie hier selbst in den tieferen Schichten kurz und dünn. Eine weitere Vergleichung mit der normalen Ossification ergibt, dass die Wachsthumsrichtung der Knochenbalken sehr unregelmässig ist, indem letztere nicht den meisten enchondralen Balken des normalen Kinderknochens ähnlich in der Längsaxe, sondern in grosser Unordnung, auch quer und schräg, verlaufen (Fig. 4, *g*). Die dünnen Knochenbälkchen stehen mit einander in keinem Zusammenhang, sondern befinden sich in ziemlich grossem Abstand von einander, wodurch das Überwiegen des Knochenmarkes auf den ersten Blick auffällt.

Zur vollen Sicherstellung des soeben Gesagten bestimmten wir von der Epiphysengrenze angefangen bis ungefähr einen halben Centimeter weit gegen die Diaphyse hin die Breite und Länge von je 40 Knochenbälkchen mit dem Mikrometer, wobei es sich herausstellte, dass, während im normalen Falle diese Knochenbälkchen im Durchschnitt 127 μ breit waren, in unserem Falle die Durchschnittsbreite nicht mehr als 77 μ betrug. Noch bedeutender ist der Unterschied bezüglich der Länge der Knochenbälkchen. Normal ist die Durchschnittslänge eines Knochenbalkens 828 μ, während in unserem Falle die Durchschnittslänge bloss 288 μ beträgt, wodurch eine dreifache Verkürzung gegenüber der Norm resultirt.

Die feinere Structur dieser Knochenblättchen weicht in mehrfacher Hinsicht von der Norm ab (Fig. 5). Erstens ist die

lamellöse Structur etwas weniger ausgesprochen als im normalen Kinderknochen, zweitens sind die Zellen grösser und bedeutend zahlreicher als gewöhnlich (Fig. 5, *b*), ihre Kerne haben keine schmale langgestreckte, sondern eher eine breitovale Form. Wir haben an mehreren Knochenbalken, deren Breite und Länge mit dem Mikrometer festgestellt wurde, die Zahl der Knochenzellen bestimmt, wobei wir fanden, dass die Knochenbälkchen in diesem Falle ungefähr dreimal so viele Knochenzellen enthalten, wie die gleich grossen Knochenbälkchen eines normalen Falles.

Die meisten Knochenbalken sind an ihren Rändern von einem Lager cubischer oder polygonaler Osteoblasten bedeckt, welche die hohe cylindrische Form normaler Osteoblasten zwar nicht erreichen, immerhin aber ziemlich protoplasmareich sind und an vielen Stellen in drei- bis vierfacher Schicht die Knochenbälkchen umgeben (Fig. 5, *c*). Das Verhältniss der Osteoblasten zum Knochengewebe zeigt insofern auch eine Veränderung, als ihre Zellengruppen sich mancherorts oft weit in das Knochenmark halbinselförmig fortsetzen. Hie und da finden sich sogar im Knochenmark isolirte grosse Haufen von Osteoblasten, ohne mit Knochenbälkchen in Zusammenhang zu stehen, ein Bild, das in der tangentiellen Schnittrichtung wohl ihre Erklärung findet, in normalen Fällen aber vermisst wird. Die grosse Zahl der Osteoblasten steht überhaupt in deutlichem Missverhältniss zur Dünnheit der Knochenbälkchen.

Die Ränder der letztgenannten zeigen unweit von der Ossificationsgrenze buchtige Vertiefungen, Lacunen, die grosse mehrkernige Ostoklasten enthalten (Fig. 5, *d*); die Zahl dieser Riesenzellen ist wechselnd, an manchen Stellen finden sie sich in auffallend grosser Menge. Ihre Vermehrung normalen Fällen gegenüber erhellt aus dem Umstande, dass wir auf entsprechenden, gleich grossen Gebieten im normalen Falle 16, im vorliegenden Falle aber nicht weniger als 69 solche Riesenzellen finden konnten, welche, in den Lacunen der Knochenbalken gelegen, sich als Ostoklasten erwiesen haben.

Diese Ostoklasten sind stellenweise so zahlreich, dass ihnen gegenüber nicht nur die ganz kurzen, beinahe völlig resorbirten

Knochenbälkchen, sondern auch die übrigen Elemente des Knochenmarkes in den Hintergrund treten.

Das Knochenmark ist im Allgemeinen blutarm; in demselben vermissen wir die grossen weiten Gefässe, welche an der Ossificationsgrenze in der Regel vorhanden sind. Noch auffallender sind die Structurveränderungen des Knochenmarkes. Während im normalen Knochenmarke ausser den klaffenden Gefässspalten nur lymphoides Gewebe sich vorfindet, das sich in der unmittelbaren Nähe der Knochenbälkchen in ein Osteoblastenlager umwandelt, beschränkt sich hier das lymphoide Mark nur auf einzelne kleine Inseln, während an den meisten Stellen sich fibröses zellarmes Knochenmark vorfindet. Das Grundgewebe wird durch eine bald homogene, bald feinfaserige Intercellularsubstanz gebildet, die dem lockeren ödematösen Bindegewebe ähnlich ist; die spärlichen grossen Zellen sind meistens oval-, spindel- oder sternförmig und haben lange Fortsätze (Fig. 5, *e*).

Dieses zarte faserige Gewebe mit seinen in kurzen Zügen angeordneten Zellen kommt an vielen Stellen mit dem lymphoiden Knochenmark abwechselnd vor, so zwar, dass dann das faserige Knochenmark einen Hof um die Knochenbälkchen bildet, während das lymphoide Gewebe an die Knochenbälkchen nicht hinanreicht (Fig. 4, *e*, *f*).

Die beschriebene Structur der Diaphysenenden erleidet aber bald, ungefähr 3—4 *mm* weit von der Epiphysengrenze, eine wesentliche Veränderung. Die Knochenbälkchen werden äusserst schmal, kurz und stehen in grossem Abstand von einander; ebenso schwindet auch das fibröse Knochenmark, und der ganze durch die Knochenrinde eingeschlossene Raum wird von einem lymphoiden Markgewebe derart ausgefüllt, dass die vereinzelten Knochenbälkchen ganz in den Hintergrund treten (Fig. 6, *f*) und das ganze Bild eher für eine Markraumbildung als für enchondrales spongiöses Knochengewebe imponirt (Fig. 6, *g*).

Ein Querschnitt dieser Stelle erinnert lebhaft durch das fast völlige Verschwinden des spongiösen Knochengewebes an das Bild eines Querschnittes aus der Diaphysenmitte der normalen Tibia. Die spärlichen Knochenbälkchen in diesem

Gebiete enthalten keinen Knorpelrest, zeigen einen undeutlichen lamellösen Bau und sind an ihren meist buchtigen Rändern von dünnen spindelförmigen Zellen umgeben. Das lymphoide Knochenmark ist sehr zellreich, enthält viele eosinophyle und Riesenzellen; diese grösseren Zellformen des Knochenmarkes scheinen stärker vermehrt zu sein als die kleineren.

Die Blutgefässe sind auch hier enger als gewöhnlich.

Dieses Bild verändert sich gegen das mittlere Drittel der Diaphyse nur unwesentlich; erst in der Mitte der Diaphyse, wo die spindelförmige callöse Auftreibung beginnt, tritt echtes spongiöses Gewebe an Stelle des Markraumes.

Die periostale Knochenbildung beginnt, wie gewöhnlich, an der Epiphysengrenze, und zwar in Gestalt unregelmässiger, nicht allzu dünner Plättchen, die hier, an der Knorpelknochengrenze, eher noch etwas breiter erscheinen als die an den correspondirenden Stellen des normalen Knochens. Schon hier zeigt sich eine Unregelmässigkeit des periostal gebildeten Knochens, insoferne als derselbe nicht eine Anfangs ganz dünne, später allmälig sich verbreiternde, zusammenhängende Schicht bildet, sondern von der Epiphyse gegen die Diaphyse hin dünnere und dickere Partien regellos mit einander abwechseln, wodurch die Knochenrinde mehrfach unterbrochen wird und aus zahlreichen kurzen Knochenblättchen zusammengesetzt erscheint (Fig. 6, *c*).

Wenn wir die Knochenrinde gegen die Diaphyse hin weiter verfolgen, so ist die mangelhafte Dickenzunahme derselben auffallend, derart, dass die Knochenrinde der Diaphysenmitte nur wenig breiter, stellenweise sogar schmäler ist als in der Nähe der Epiphysengrenze.

Zur Illustration des Gesagten mögen die folgenden Messungen, welche an Längsschnitten der Tibia des kranken und eines normalen Falles in verschiedenen Abständen von der Ossificationsgrenze vorgenommen wurden, dienen.

Die Breite der Knochenrinde betrug im oberen Theile der Tibia:

	Normaler Fall	Fall von Osteogenesis imperfecta
1·8 *mm* weit von der Ossificationsgrenze ...	54 μ	90 μ
3·6 *mm* » » » » ...	126	108
5·4 *mm* » » » » ...	270	72
6·5 *mm* » » » » ...	320	80
8 *mm* » » » » ...	360	126
9·8 *mm* » » » » ...	540	54

Diese Zahlen geben ein übersichtliches Bild von der Unregelmässigkeit und Mangelhaftigkeit der periostalen Knochenbildung.

Die Mangelhaftigkeit dieser periostalen Knochenbildung wird noch auffallender erscheinen, wenn wir erwähnen, dass diese Knochenrinde nirgends die Compactheit des normalen Kinderknochens erreicht, sondern durch die zahlreichen grossen Markräume, welche die Knochenrinde enthält, sich eher als ein spongiöses Balkenwerk repräsentirt, in welchem die Havers'schen Canälchen ganz fehlen.

Diese netzförmige Structur der Knochenrinde ist an der concaven Seite der Krümmung, wo die Knochenschale überhaupt dicker ist, mehr ausgeprägt als an der Convexität, wo die Knochenschale in der Nähe der Callusbildung durch eine einzige, bloss 50—60 μ breite Lamelle gebildet wird (Fig. 6).

Was die feinere Structur des periostal gebildeten Knochens betrifft, so ist zuerst die bedeutende Grösse und Unregelmässigkeit der Knochenhöhlen auffallend, eine Erscheinung, die zwar auch dem normalen periostalen Kinderknochen eigen ist, doch nicht in dem Masse wie hier. Sehr oft liegen 2—3 Zellen dicht neben einander, und stehen die zahlreichen grossen Zellen zu der Intercellularsubstanz überhaupt in einem Missverhältnisse.

Die Intercellularsubstanz der Knochenplättchen ist wohl mehr oder weniger faserig, an manchen Stellen lassen sich die Sharpey'schen Fasern des Periostes ganz deutlich in die Knochensubstanz hinein verfolgen; im Allgemeinen finden wir

aber das grobfaserige complicirte Geflecht des sogenannten Wurzelstockes nicht so ausgesprochen wie gewöhnlich. Während aber in der normalen Knochenrinde des neugeborenen Kindes der grobfaserige Knochen ein Netzwerk bildet, dessen Maschen durch lamellöse Knochensubstanz derart ausgefüllt werden, dass wir in der Knochenrinde zweierlei Structur vorfinden, nämlich eine lamellöse Knochensubstanz um die Haver'schen Canälchen und eine grobfaserige in der Mitte der Knochenblättchen, kommt es in unserem Falle fast gar nicht zur Bildung lamellöser Knochensubstanz in der Corticalis, und werden Havers'sche Canälchen, wie schon gesagt, auch nicht gebildet.

Das Periost selbst ist, besonders in seiner zellreichen inneren Schicht, etwas breiter als normal.

Die innere Fläche der Knochenrinde zeigt weniger die Zeichen der Knochenbildung, als vielmehr die histologischen Zeichen einer Resorption. Schon bei schwacher Vergrösserung bemerken wir, dass die zu innerst liegenden, an den Markraum grenzenden Knochenplättchen der Corticalis sehr verdünnt, kaum 20—30 μ breit sind und an ihren inneren Rändern zahlreiche Lacunen aufweisen (Fig. 6, *d*). An Querschnitten sind diese Knochenbälken gegen den Markraum hin scharf abgegrenzt, wie abgeschnitten. Die Lacunen enthalten überall, insbesondere an der dünnen Rinde der Convexität, recht zahlreiche grosse Riesenzellen. Diese Ostoklasten enthaltenden Lacunen, welche an der inneren Fläche der Knochenrinde auftreten, zeigen sich zuerst im Beginn der Markraumbildung (also ungefähr 3—4 *mm* von der Ossificationsgrenze) und erstrecken sich bis zur spindelförmigen callusartigen Auftreibung der Diaphysenmitte.

Während nun die Knochenrinde innen, auf der dem Markraum zugewendeten Fläche, in ausgedehnter Weise zerstört wird, ist die Resorption an ihrer äusseren Fläche nicht so regelmässig und ausgebreitet wie gewöhnlich.

Bekanntlich wird ein Theil des periostal gebildeten Knochens unweit von der Ossificationsgrenze wieder ganz resorbirt, wodurch die enchondral gebildeten Knochenbälkchen mit dem Periost in unmittelbare Berührung kommen. Von einer

solchen Resorption sehen wir in unserem Falle nur hie und da eine schwache Andeutung; die an der Epiphysengrenze gebildeten plumpen periostalen Knochenblättchen finden — freilich mit kurzen Unterbrechungen — gegen die Diaphyse hin ihre Fortsetzung wieder, wodurch die enchondralen Knochenbälkchen nur in sehr beschränktem Umfange frei zu Tage treten. Eine regelmässige und grosse Zone, wo unter dem Periost die Knochenbildung sistirt und die Corticalis durch Ostoklasten von aussen nach innen hin zerstört wird, gibt es in unserem Falle gar nicht.

Ein Querschnitt in einer Entfernung von 5 *mm* von der oberen Epiphysengrenze zeigt in Folge des bisher Gesagten sehr wesentliche Abweichungen in dem Verhältniss des periostal und enchondral gebildeten Knochens. Während der entsprechende Querschnitt eines normalen Knochens überall von dicken, enchondralen Knochenbälkchen durchzogen, ja sogar ein bedeutender Theil der Knochenrinde durch verdickte, enchondrale (Knorpelreste enthaltende) Balken substituirt wird, die an Stelle des hier fehlenden periostalen Knochens treten, sind in dem vorliegenden Falle, wie schon früher erwähnt, die enchondralen Knochenbalken beinahe ganz zerstört, und die periostale Knochenrinde bildet unter dem Periost — die kleinen Unterbrechungen nicht gerechnet — eine continuirliche, wenn auch dünne Schichte.

Um die Structur der Knochenkörperchen und den Kalkgehalt der Knochensubstanz zu prüfen, untersuchten wir den Knochen auch in halb entkalktem und nicht entkalktem Zustande, wobei constatirt werden konnte, dass sowohl die enchondralen, wie die periostalen Knochenbalken verkalkt sind, und osteoides Gewebe, d. h. kalklose Bälkchen mit knochenähnlicher Structur, nicht nachzuweisen war. Die Knochenkörperchen sind zackig, jedoch mit kürzeren und weniger verästigten Ausläufern versehen als normal, sie sind also den Knochenkörperchen des jungen, unfertigen Knochengewebes ähnlich gebaut.

Die Infraction und die Auftreibung der Diaphysenmitte gab uns die Möglichkeit, die mikroskopischen Verhältnisse der Callusbildung an demselben Knochen prüfen zu

können. Ein Längsschnitt von der Übergangsstelle des Callus zeigt sofort, dass die Knochensubstanz im Callus selbst viel reichlicher ist, als in dem oberhalb des Callus befindlichen Theile des Knochens. Die Knochenrinde wird an der concaven Seite 5—10 mal breiter und bildet ein continuirliches Balkenwerk, das Periost selbst ist breiter und zellreicher als sonst. Das Knochenmark verliert seinen lymphoiden Charakter völlig und wandelt sich in zartes Fasergewebe um, mit grossen stern- oder spindelförmigen Bindegewebszellen; dieses Gewebe enthält zahlreiche feine Knochenbälkchen, die mit einander zusammenhängend ein grossmaschiges, mit Osteoblasten reichlich bedecktes Netzwerk bilden. Auch diese Knochenbälkchen sind sämmtlich verkalkt.

Ein Querschnitt aus der Mitte des Callus lässt die Knochenrinde als gesonderte Schichte nicht mehr erkennen, die subperiostalen Knochenbälkchen verlaufen zumeist radiär, also senkrecht zur Oberfläche und sind mit einander, gleichwie mit den das Knochenmark durchziehenden Knochenbälkchen verbunden; in Folge dessen ist in dem gleichmässigen spongiösen Knochen weder eine Knochenrinde, noch eine Markraumbildung erkennbar. Viele der Knochenbälkchen, zumeist jene in der Nähe des Periostes, enthalten verkalkte Knorpelreste, wodurch sie dem normalen enchondral gebildeten Knochen völlig ähnlich erscheinen. An einer Stelle finden wir unter dem Periost eine grössere Insel grosszelligen hyalinen Knorpels.

Ein Querschnitt aus dem verdickten mittleren Drittel des rechten Femur zeigt ein ähnliches Bild, indem auch hier ein aus feinen Knochenbalken bestehendes Netzwerk vorliegt. Die meisten Knochenplättchen in der Nähe des Periostes enthalten Knorpelreste, während die central gelegenen Knochenbalken keine Knorpelreste aufweisen. Unter dem Periost finden sich mehrere halbmondförmige Knorpelinseln vor, die, von einander durch eine Duplicatur der Knochenhaut getrennt, an ihrem inneren concaven Rand dieselben Erscheinungen zeigen, welche der normalen enchondralen Ossification eigen sind. Die Knorpelzellen quellen auf, ihre verkalkten Kapseln werden durch hineinwuchernde gefässhältige Granulationen des Knochenmarks zerstört; die zurückgebliebenen Reste der verkalkten Inter-

cellularsubstanz werden als Richtungsbalken mit Osteoblasten bedeckt und sind zuerst nur mit einer ganz schmalen, später — centralwärts — immer dicker werdenden Schicht von Knochensubstanz umgeben.

Ausser diesem allgemein vorkommenden Bildungsmodus finden sich hie und da Stellen, wo die Kapselzellen anscheinend nicht zerstört werden, sondern in einem und demselben Bälkchen Knorpel- und Knochenzellen mit ihren Übergangsformen vorkommen. Viele Zellen haben schon die zackige Form der Knochenkörperchen, sind aber noch mit einem von der alten Knorpelkapsel herrührenden Kreise umgeben, der sich mit Hämatoxylin intensiv blau färbt.

Der Längsschnitt des oberen Theiles des rechten Femur zeigt ganz dieselben Veränderungen, wie der entsprechende Theil der rechten Tibia. Sowohl die enchondrale, wie die periostale Ossification sind in allen ihren Einzelheiten an beiden Knochen einander derart ähnlich, dass eine nähere Beschreibung wohl überflüssig erscheint. Wir beschränken uns darauf, auf die überraschend grossen Mengen von Osteoklasten hinzuweisen, welche, auch hier in den zahlreichen Lacunen der verkleinerten Knochenbalken gelegen, das ganze Gesichtsfeld beherrschen.

Die bei der makroskopischen Beschreibung erwähnte bedeutende Verdickung der Knochenrinde in der Nähe der Callusbildung wird durch querverlaufende Knochenbälkchen, die durch kurze längsverlaufende Balken verbunden sind, hervorgerufen, wodurch ein dichtes Maschenwerk entsteht.

An der Stelle, wo die callöse Verdickung beginnt, setzt die Knochenrinde plötzlich vollständig ab; hier bemerken wir eine eigenthümliche, theils schollige, theils dickfädige, grobmaschige, glänzende Masse, welche subperiostal beginnend in das Innere des Knochens hineinragt und in den centralen Partien des Knochenmarkes allmälig verschwindet. Diese Masse bildet keine continuirliche Schicht, ist mehrmals unterbrochen und vollkommen zellenlos. Mit Hämatoxylineosin färbt sie sich hellroth, bei der Weigert'schen Fibrinfärbung bleibt sie unter gleichzeitiger Entfärbung des übrigen Gewebes dunkelblau. Diese fibrinartige Substanz bildet zweifellos den Rest des nach

erfolgtem Knochenbruch entstandenen, noch nicht vollständig resorbirten Coagulums.

Die übrigen mikroskopisch untersuchten Skelettheile waren nicht geeignet, über die feineren Structurverhältnisse verlässlichen Aufschluss zu geben, weil in Folge der Aufbewahrung in verdünntem Alkohol die Gewebe zum Theil macerirt und daher schwer zu färben waren. Immerhin gelang es auch bei diesen, über die Bildung und Vertheilung der Knochensubstanz ein annähernd richtiges Bild zu bekommen, besonders ihre gröbere Structur betreffend; in Folge dessen liess sich constatiren, dass die betreffenden Knochen in den Eigenthümlichkeiten der Knochenbildung in Grossem und Ganzen mit der Tibia übereinstimmen.

So z. B. liess sich nachweisen, dass bei der enchondralen Ossification die verkalkten Knorpelreste überall schnell resorbirt wurden. Die Verkalkung des Knorpels war ziemlich ausgiebig, doch wurden die Knorpelreste nicht weit von der Ossificationsgrenze wieder zerstört, so dass die weiteren myelogenen Knochenbalken keine Knorpelreste mehr aufwiesen. Die Knochenbälkchen sind klein, regellos und bilden kein Netzwerk mit einander. Einige Millimeter weit von der Epiphysengrenze verschwinden auch diese Balken beinahe vollständig.

Dieses Verhalten sehen wir an Längsschnitten, die vom oberen Ende des Radius, der Fibula, dann vom ersten Metatarsus, von zwei Brustwirbeln und einer Rippe verfertigt wurden. Die Vergleichung dieser Schnitte mit entsprechenden Theilen normaler Knochen lässt höchst auffallende Unterschiede erkennen. Während die normale Spongiosa der genannten Knochen überall ein mächtiges, regelmässiges Netz dicker Knochenbälkchen enthält, welche die verkalkten Knorpelreste umgeben, fehlen in unserem Falle schon in der Nähe der Epiphysengrenze die verkalkten Knorpelreste völlig und auch die Knochensubstanz tritt dem Knochenmark gegenüber ganz in den Hintergrund.

Wo das Knochenmark sich noch leidlich färben liess, wie z. B. an den Rippenschnitten, dort fiel die grosse Menge der Osteoklasten auf, welche die Lacunen der kleinen Knorpel- oder Knochenreste ausfüllen.

Die gleiche Übereinstimmung zeigt sich in der periostalen Knochenbildung. Indem wir auf das, von der Tibia Gesagte hinweisen, wollen wir nur so viel bemerken, dass auch die übrigen, untersuchten Knochen eine etwas dünne, regellose, mehrfach unterbrochene Knochenschale zeigen. Die Verdickung gegen die Diaphysenmitte, die Bildung Havers'scher Lamellen ist auch in diesen Knochen sehr mangelhaft. Querschnitte aus der Diaphysenmitte zeigen eine überaus dünne Knochenrinde und einen relativ und absolut grossen Markraum.

Zur Illustration des Gesagten mögen die folgenden Messungen dienen:

	Neugeborenes Kind, normal	Fall von Osteogenesis imperfecta
Dicke der Diaphysenmitte der Fibula	3 *mm*	4 *mm*
Dicke der Knochenrinde daselbst (im Durchschnitt)	1	0·2
Durchmesser des Markraumes.....	1	2·6

Somit ist die Knochenschale um das fünffache dünner, dagegen der Markraum beinahe dreimal so breit als normal.

Auch die veränderten Resorptionserscheinungen lassen sich hier wiederfinden, wie z. B. die Zerstörung der inneren Theile der Knochenrinde; besonders an Schnitten der Fibula bemerken wir die starke Verdünnung der zu innerst liegenden periostalen Knochenplättchen mit vielen Lacunen und Osteoklasten. Die normale Resorption an der äusseren Fläche der Knochenrinde ist entweder herabgesetzt (wie z. B. an der Rippe), oder sie fehlt vollständig (Fibula). Die Knochenkörperchen der periostal gebildeten Plättchen sind erheblich grösser und liegen häufig unmittelbar neben einander.

In dem callusartig verdickten Theile der Rippe sind die Knochenbälkchen bedeutend vermehrt. Während in den angrenzenden Theilen im Knochenmark nur vereinzelte, kurze Bälkchen auftreten, ist die callös verdickte Partie von einem förmlichen Netz feiner Knochenbälkchen durchzogen; auch die periostale Knochenrinde wird bedeutend (fünf- bis zehnmal)

breiter. In der Mitte des Callus unter dem Perioste liegen grosse Inseln von Knorpelgewebe, dessen bläschenförmige, grosse Knorpelzellen mit den verdickten Kapseln und stark reducirte Intercellularsubstanz ein sehr eigenthümliches Bild geben. Virchow beschrieb ähnliche Veränderungen von der rhachitischen Callusbildung und bemerkte hierzu, dass solche Knorpelzellenhaufen an Pflanzengewebe erinnern (Virch. Archiv, Bd. 5).

Schliesslich wollen wir noch bemerken, dass die periostalen Knochenplättchen ohne äussere Zeichen einer Callusbildung an umschriebenen Stellen Knorpelzellenhaufen enthalten, wobei es auch hier zwischen Knorpel- und Knochengewebe mehrfache Übergangsformen gibt. Die schon erwähnte fibrinartige, zellenlose Masse findet sich in der Nähe der Knorpelinseln wieder.

Von dem zweiten Falle untersuchten wir die rechte Tibia, den unteren Theil des rechten Femur, Humerus und Ulna, eine Rippe, zwei Brustwirbel, ausserdem den ersten Metatarsus und dritten Metacarpusknochen der rechten Seite und die linke Fibula.

Der histologische Befund ist demjenigen des ersten Falles, abgesehen von einigen unwesentlichen Abweichungen, welche sich auf die präparatorische Knorpelwucherung und die Bildung der primären Markräume beziehen, sehr ähnlich.

Die Knorpelzellen bilden an der Ossificationsgrenze regelmässige längsgerichtete Säulen, doch sind diese durchwegs etwa um ein Drittel kürzer als normal. Die Verkalkung dieser Knorpelsäulen umfasst eine breite regelmässige Zone; die Zerstörung der Knorpelkapseln erfolgt aber nicht so gleichmässig wie gewöhnlich, denn dadurch, dass nicht alle Knorpelkapseln durch die Markzapfen gleich zerstört werden, bleiben zwischen den kleinen Markzapfen nicht nur die schmalen Bälkchen der nicht resorbirten Knorpelgrundsubstanz, sondern auch einige Knorpelzellensäulen zurück. Diese durchwegs verkalkten und schmalen, beiderseits von Knochenmark begrenzten Säulen erstrecken sich nicht weit ins Knochenmark hinein, sondern werden bald durch Riesenzellen resorbirt.

Ausserdem wird auch der überwiegende Theil der verkalkten Knorpelreste durch sehr zahlreiche Riesenzellen in so

ausgedehnter Weise zerstört, dass sie unweit von der Ossificationsgrenze plötzlich wie abgeschnitten erscheinen. Die Knochenbalken der Diaphysenenden enthalten nur in der Nähe der Epiphysenenden kleine verkalkte Knorpelreste, weiter gegen die Diaphyse hin finden sich keine Knorpelreste mehr vor.

Die Knochenbalken der Spongiosa sind wie im ersten Falle schmal und kurz, von einander entfernt und regellos zerstreut. Auch die Knochenzellen verhalten sich ähnlich wie jene des ersten Falles und sind im Vergleiche mit der Knochengrundsubstanz ziemlich zahlreich; an den Rändern der Knochenbalken befindet sich eine mehrfache Schicht von Osteoblasten. Das Knochenmark ist zumeist fibrös, das lymphoide Mark auf einzelne kleine Inseln beschränkt.

Der periostal gebildete Knochen zeigt an Längsschnitten keine zusammenhängende Rinde, sondern nur isolirte Plättchen, deren Länge und Breite sehr unregelmässig ist. Die normale äussere Resorption in der Nähe der Epiphyse ist sehr mangelhaft; an der Ossificationsgrenze bildet das Periost plumpe dicke Balken.

Ein Querschnitt der Diaphysenmitte zeigt keine compacten Knochen mit engen Havers'schen Canälchen, wie normal, sondern ein von dünnen Knochenbalken gebildetes weitmaschiges Netzwerk (Fig. 8, *B*).

Im Allgemeinen ist in diesem zweiten Falle die Mangelhaftigkeit der Knochenbildung nicht in dem Masse ausgesprochen wie im ersten Falle und demgemäss auch die Markraumbildung beschränkter.

Von grossem Interesse war im zweiten Falle die histologische Untersuchung der Callusbildungen. Die rechte Tibia zeigt am Längsschnitte eine bedeutende Verdickung der Knochenrinde, besonders an der concaven Seite des oberen Bruchendes, wo sie beinahe 2 *mm* dick ist. Ihre äusseren Schichten werden durch querlaufende Knochenbalken gebildet, welche zum Theile durch kleine längsverlaufende Fortsätze zusammenhängen. Die auf einander folgenden Knochenbalken bilden durch ihre ziemlich regelmässige Anordnung zwei Längsreihen, die sich von oben nach unten verbreitern und welche in der Nähe der Callusbildung ihre höchste Breite erreichen

(Fig. 7, *h*). Die innerste Schicht dieser Knochenrinde ist von der äusseren durch fibröses Gewebe getrennt, sie ist sozusagen in das Knochenmarkgewebe hineingeschoben. Diese innerste Schicht ist schmal, ihre zumeist längsverlaufenden Balken haben grosse Zellenräume und eine grobfaserige Grundsubstanz, während die querverlaufenden Knochenbalken der äusseren Schichten kleinere Zellräume und mehr homogene Grundsubstanz aufweisen. Dadurch wird es klar, dass nur die innerste Schicht die alte Knochenrinde repräsentirt und dass sie durch die Fractur in das Markgewebe hineingepresst wurde (Fig. 7, *i*).

An der Fracturstelle finden sich grosse Massen der schon erwähnten fibrinartigen Substanz und mehrere Knorpelinseln, sowohl an der concaven, wie an der convexen Seite der Krümmung (Fig. 7, *k*). Hie und da werden die Fibrinmassen durch einzelne hineinwachsende Knorpelzellen verdrängt, so dass die Knorpelzellen scheinbar ganz isolirt in der Fibrinmasse eingebettet liegen. Sonst geht die Callusbildung in derselben Weise vor, wie im ersten Falle, sowohl was die Verknöcherung der Knorpelmassen, als die reichliche Bildung netzartig geflochtener, zumeist querverlaufender Knochenbälkchen betrifft (Fig. 7, *m*).

Der diffus verdickte obere Theil der rechten Ulna zeigt am Längsschnitt eine bedeutende Verbreiterung der Knochenrinde, welche allmälig eine Breite von 2—4 *mm* erreicht und zumeist durch ein grobmaschiges Netzwerk von ziemlich langen Knochenbalken gebildet wird; nur die zu innerst gelegene Rindenschicht besteht auch hier aus längsverlaufenden grobfaserigen Balken der alten Knochenrinde. An Stelle der ringförmigen Verdickung wird die Continuität dieser breiten Rindenschichte plötzlich unterbrochen, und es sind zwischen die Bruchenden schmale, quere Streifen der öfters erwähnten fibrinoiden Masse eingeschoben. An beiden Seiten des Fibrinstreifens sehen wir grosse Knorpelinseln, welche vom Periost noch durch eine Schicht netzförmig zusammenhängender Knochenbälkchen getrennt sind. Die diffuse Verdickung wird also durch Auflagerung querverlaufender Balken auf die Knochenrinde, die ringförmige aber durch Knorpelinseln

und Anlagerung feinen spongiösen Gewebes an die Bruchenden selbst bedingt.

Die Callusbildung der Rippe und der anderen Knochen zeigt ganz ähnliche Verhältnisse; selbst in dem Metacarpusknochen sind Zeichen einer Callusbildung vorhanden.

Die aufgelagerten queren Knochenbalken sind sämmtlich verkalkt.

Die Ergebnisse der histologischen Untersuchung gestatten uns, eine Reihe von Knochenerkrankungen, welche ebenfalls eine abnorme Consistenz, Kürze und Verkrümmung der Knochen zur Folge haben, auszuschliessen.

Von diesen Erkrankungen war es hauptsächlich die Rhachitis, welche — allerdings besonders zur Zeit, wo die mikroskopischen Untersuchungsmethoden noch unvollkommen waren — in vielen Fällen congenitaler Knochenverkrümmungen angenommen wurde. Auch in unseren Fällen könnte man die plumpen, weichen und verkrümmten Extremitätenknochen als Erscheinungen einer schon fötal entstandenen Rhachitis deuten. Diese Annahme wird aber durch das histologische Bild völlig entkräftet. Weder bei der enchondralen, noch bei der periostalen Ossification findet sich ein einziges der wesentlichen histologischen Merkmale der Rhachitis. Die Knorpelwucherung ist nicht vermehrt, eher noch — zwar nur in geringem Grade — vermindert, die Verkalkung des Knorpels ziemlich ausgiebig, die Bildung der Markräume geschieht in einer regelmässigen horizontalen Linie, abgesprengte kalklose Knochenmassen finden sich im Knochenmark nicht vor. Bei der periostalen Knochenbildung vermissen wir die bei der Rhachitis nie fehlenden äusseren und inneren Auflagerungen osteoiden Gewebes, überhaupt ist eine mangelhafte Verkalkung der gebildeten Knochenbälkchen nicht nachweisbar. Die fibröse Beschaffenheit des Knochenmarkes und die Zeichen gesteigerter Resorption finden sich zwar auch bei der Rhachitis vor, doch gehören sie nicht zu den wesentlichen Merkmalen derselben.

Das Gleiche gilt auch für die Osteomalacie, deren Wesen, histologisch betrachtet, in der Resorption der Kalksalze des fertigen Knochengewebes und in der Bildung eines kalk-

losen osteoiden Gewebes besteht; von alldem haben wir in unseren Fällen in den verschiedensten Knochen nicht die geringste Andeutung gefunden.

Eine andere Knochenerkrankung, in deren Folge kurze, dicke und verkrümmte Knochen gebildet werden, ist die sogenannte fötale Rhachitis; diese Krankheit wurde früher als intrauterin entstandene Rhachitis angesehen, bis die mikroskopischen Untersuchungen von Müller, Eberth und Anderen klarstellten, dass diese Erkrankung von der Rhachitis sehr wesentlich verschieden ist. Nach den diesbezüglichen zahlreichen Untersuchungen besteht das Wesen dieser typisch ausgeprägten Krankheit darin, dass die regelmässige Knorpelwucherung entweder ganz fehlt, oder sehr wesentlich vermindert ist, und die Verkalkung des Knorpels, sowie die Bildung der Markräume keine regelmässige Zone bildet; die primären Markräume selbst sind gross und rundlich, nicht langgestreckt.

Die periostale Knochenbildung ist nicht behindert, eher noch etwas gesteigert, wodurch die Knochenrinde dicker, der Markraum aber abnorm klein wird. Dazu kommt noch eine diaphragmaartige Einschiebung des Periostes zwischen Knorpel und Knochen an der Verknöcherungsgrenze; in Folge dessen wird die Knorpelwucherung und die enchondrale Knochenbildung an den peripheren Theilen völlig aufgehoben.

Nun bilden diese bekannten Veränderungen der sogenannten Rhachitis foetalis (Mikromelia chondromalacica oder Chondrodystrophia der neueren Autoren) beinahe das Gegentheil von dem, was wir in unseren Fällen nachweisen konnten. In diesen Fällen ist die Knorpelwucherung nur unbedeutend vermindert; die Verkalkung des Knorpels und die Bildung der Markräume bildet eine ziemlich regelmässige Zone und die primären Markräume sind normal gestaltet. Noch drastischer ist der Unterschied in Betreff der hier sehr mangelhaften periostalen Knochenbildung.

Unsere Fälle gehören also entschieden nicht in die Gruppe der Chondrodystrophia foetalis. Ähnliche Fälle wurden schon seit längerer Zeit beobachtet und von einigen Autoren auch als verschieden von der Chondrodystrophia foet. erklärt, bis Stilling auf Grund der mikroskopischen Untersuchung

eines Falles einen neuen Krankheitstypus mit dem Namen Osteogenesis imperfecta aufstellte (Virch. Archiv, Bd. 115).

Das Wesen der Erkrankung soll nach ihm in einer mangelhaften Bildung der Knochensubstanz bestehen, sowohl was die enchondrale, als auch die periostale Ossification betrifft. In Folge dessen haben die Röhrenknochen nur wenig spongiöse Substanz und eine äusserst dünne, bei der geringsten äusseren Einwirkung brechende Rinde. Sein Fall bezieht sich auf ein neugeborenes Kind, welches durch Partus praecipitatus eine tödtliche Schädelverletzung erlitt. Die Knochen des Schädeldaches, hauptsächlich das Hinterhauptbein, waren noch zum grossen Theile häutig, die Röhrenknochen kurz, mehrfach gekrümmt und an den Infractionsstellen callusartig aufgetrieben.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass die Knorpelwucherung, Verkalkung und Markraumbildung ganz normal vor sich ging; auf die Richtungsbalken des verkalkten Knorpels wurde aber so wenig Knochensubstanz abgelagert, dass das spongiöse Balkenwerk der Diaphysenenden beinahe ausschliesslich aus den breiten verkalkten Knorpelresten bestand. Die Osteoblasten waren sehr spärlich, die Ostoklasten nicht vermehrt. Die periostale Knochenbildung war zwar auch sehr mangelhaft, doch verdankte der Knochen alles, was er an Festigkeit besass, den periostal gebildeten Knochenbalken.

A. Paltauf bespricht in seiner Monographie »Über den Zwergwuchs« (Wien, 1891) den histologischen Befund bei Osteoporosis congenita. Nach seinen Untersuchungen sind die Knorpelzellen an der Ossificationsgrenze in langen Reihen geordnet; später zeigen sie die typische Schwellung, Körnung und Verkalkung. Vom Marke her sind die correspondirenden Proliferationsvorgänge ebenfalls sehr lebhaft. Dagegen wird das Auftreten von Knochensubstanz so zu sagen vermisst; von den Balken der Diaphysen ist es seiner Ansicht nach mehr als zweifelhaft, ob sie auf echte Knochenbildung zurückzuführen sind. Von einer periostalen Knochenbildung ist gar nicht die Rede. »An zahlreichen Stellen der Diaphyse, besonders an Stellen, die als Fracturen und Callusbildungen sich darstellen, enthält die Diaphyse ganz unvermittelt Knorpelgewebe, dessen Provenienz ebenfalls bis nun unklarer Natur ist und kaum

als von der Epiphyse her versprengte Knorpelreste aufzufassen sein dürfte.«

Klebs beschreibt unter dem Namen Fragilitas congenita einen Fall mit dürftiger Knorpelwucherung und schmalen enchondralen Knochenbälkchen, die nur wenige Zelllücken haben. Am Querschnitt der Diaphysenmitte stellen die Hohlräume in dem festen Knochen ein anastomosirendes Netz von weiten Canälchen dar. Man kann nach ihm diese Substanz als osteoporotisch bezeichnen, und im Gegensatz zu den histioiden Formen als celluläre Osteoporose bezeichnen. Das homogene gallertartige Mark enthält nur sehr spärliche Zellen.

Von dieser Erkrankung will Klebs die sogenannte periostale Dysplasie unterscheiden, welche in der auffallend defecten Bildung periostaler Knochentheile besteht. Die präparatorischen Vorgänge im Epiphysenknorpel sind hiebei ziemlich normal, die enchondralen Knochenbälkchen netzartig angeordnet, mit grossen Knochenzellen. Der dürftige periostale Knochen hat sehr enge Zellhöhlen, die Zwischensubstanz erscheint auffallend glänzend. »An der äusseren Fläche der Periosttafeln befindet sich eine Lage grosser cubischer Zellen, Osteoblasten; ihre Anwesenheit bei verzögerter Knochenbildung dürfte auf eine mangelhafte Umwandlungsfähigkeit ihres Protoplasmas hindeuten. An den nicht knochenbildenden Stellen erscheint die innerste Lage des Periostes sehr zahlreich; somit fehlt es nicht an Material zur Knochenbildung, wohl aber an der Umwandlungsfähigkeit desselben.« (E. Klebs, Allg. path. Morphol, II, 353.)

Wenn wir unsere histologischen Befunde mit jenen der oben genannten Autoren vergleichen, so lassen sich mehrere nicht unwesentliche Abweichungen constatiren. In der Zone der Knorpelwucherung und Knorpelverkalkung, sowie in der Bildung der primären Markräume sind zwar noch keine wesentlichen Unterschiede bemerkbar, diese präparatorischen Vorgänge sind also auch in unseren Fällen ziemlich intact geblieben; dagegen finden wir die in unseren beiden Fällen in solcher Ausdehnung beobachtete Zerstörung der verkalkten Knorpelreste bei den Untersuchungen anderer Autoren nicht angegeben, und im Falle Stilling's wird sogar hervorgehoben, dass das

Gerüst der Spongiosa beinahe ausschliesslich aus breiten Knorpelbälkchen besteht.

Dass die vorzeitige Zerstörung des verkalkten Knorpels für die Structur der Spongiosa eine grosse Bedeutung hat, ist einleuchtend. Der unregelmässige, theils schräge, theils sogar quere Verlauf der Knochenbälkchen ist wohl darauf zurückzuführen, dass dieselben entweder gar keine oder nur kurze Knorpelreste enthalten; in Folge dessen bilden sich die Knochenbalken zumeist nicht auf den Richtungsbälkchen des Knorpels, sondern frei im Knochenmarke.

Die gesteigerte Zerstörung der Knorpelreste ist ohne Zweifel auf die grosse Menge der Riesenzellen zurückzuführen, die überall an den scharf abgeschnittenen, buchtigen Enden der Knorpelbälkchen sitzen.

Eine weitere wichtige Erscheinung, welche das Wesen des Processes vermuthen lässt, ist der relative Zellreichthum der schmalen Knochenbälkchen und die ungewöhnlich grosse Menge der Osteoblasten. Der Umstand, dass trotz der grossen Zahl der Osteoblasten so wenig Knochensubstanz gebildet wird, zeigt darauf hin, dass die Umwandlung der letzteren in Knochensubstanz verzögert ist, wodurch gewissermassen eine Stauung der unverbrauchten Osteoblasten entsteht. Die relative Vermehrung, d. h. das nahe Aneinanderliegen der Knochenkörperchen, lässt sich in demselben Sinne deuten und spricht dafür, dass diese Knochenzellen ausser Stande sind, die Intercellularsubstanz in genügender Menge zu bilden.

Die spärlichen, enchondral gebildeten Knochenbalken werden — besonders im ersten Falle — bald wieder derart zerstört, dass in der Diaphyse, unweit von der Ossificationsgrenze, ein grosser Markraum entsteht; diese Markraumbildung, d. h. diese Resorption der Knochenbälkchen, wird auch durch Ostoklasten bewirkt. Bekanntlich erfolgt die Markraumbildung auch normaler Weise durch Ostoklasten; eine hochgradigere Zerstörung der enchondralen Knochenbalken ist aber nur in dem mittleren Drittel der Diaphyse zu constatiren, im oberen und unteren Drittel kommt es gewöhnlich noch nicht zur Markraumbildung.

Die periostale Knochenbildung zeigt nicht minder hochgradige Veränderungen als die enchondrale. Mehrere Anzeichen sprechen dafür, dass die knochenbildende Fähigkeit der sonst abnorm breiten, periostalen Keimschicht bedeutend herabgesetzt ist. Das Fehlen einer successiven Verdickung der Knochenschale gegen die Diaphysenmitte, das Verbleiben der periostalen Knochensubstanz auf der primitiven Stufe des Faserknochens, die netzförmige grobmaschige Structur ohne Bildung Havers'scher Kanälchen: all' das sind Zeichen der gestörten periostalen Knochenentwicklung.

Im gleichen Sinne ist wohl auch die bedeutende Grösse der Knochenkörperchen zu deuten. Trotzdem Klebs in seinem Falle die Grösse der Knochenkörperchen durch eine um die Knochenzellen stattfindende Resorption zu erklären suchte, glauben wir, dass in unseren Fällen die Ansicht, die Grösse der Knochenzellen auf die relativ geringe Menge, d. i. spärliche Bildung der Intercellularsubtanz zurückzuführen, die richtigere ist. Ist es doch hinlänglich bekannt, dass im Allgemeinen die Grösse der Bindesubstanzzellen mit der Menge der Intercellularsubstanz in umgekehrtem Verhältnisse steht, und speciell von der Knochensubstanz wissen wir, dass junge unfertige Knochenbälkchen gewöhnlich grössere Knochenkörperchen enthalten als höher entwickelte.

Bei der periostal gebildeten Knochenrinde finden sich nun neben den Erscheinungen der mangelhaften Entwicklung auch die histologischen Zeichen einer gesteigerten Resorption, und zwar an der inneren Fläche der Knochenrinde.

Es ist bekannt, dass die Markraumbildung in normalen Fällen durch Zerstörung des enchondral gebildeten Knochens eingeleitet wird, demnächst aber auch die innere Fläche der Knochenrinde der Resorption anheimfällt. Die innere Resorptionszone der Knochenrinde fällt also gewöhnlich in die Diaphysenmitte, wo eine Markraumbildung vor sich geht, während in den übrigen Theilen der Diaphyse, wo die enchondralen Knochenbalken noch erhalten sind (ungefähr im oberen und unteren Drittel der Diaphysen), keine Resorption an der inneren Fläche der Knochenrinde stattfindet.

Auch in unseren Fällen hängt die Resorption der Knochenrinde offenbar mit der Markraumbildung zusammen; nachdem aber in diesen Fällen das spongiöse Gerüst der Diaphysenenden bald zerstört wird und die Markraumbildung weit in die Knochenenden hineinragt, ist die Resorptionsfläche der Knochenrinde eine abnorm grosse.

Während Stilling in seinem Falle ausdrücklich hervorhebt, dass die Zahl und Anordnung der Ostoklasten normal ist, können wir in unseren Fällen eine ungewöhnlich grosse Zahl und abnorme Anordnung derselben constatiren.

Zu den Resorptionsanomalien gehört auch das Fehlen, oder die Unregelmässigkeit der Resorptionszone an der äusseren Fläche der Knochenrinde in der Nähe der Ossificationsgrenze. Wir sind geneigt, dieser constanten Erscheinung eine grosse Bedeutung beizumessen, indem wir glauben annehmen zu dürfen, dass die plumpe, dicke Form der Knochen, insbesondere das Fehlen einer regelmässigen Verjüngung bis zur Diaphysenmitte hin, zum Theile auf diese Abnormitäten in der äusseren Resorption zurückzuführen sind.

Der ganze Bau der Knochen, ihre plumpe Form und die excessive Markraumbildung lassen sich nach dem Ergebnisse der histologischen Untersuchung als Folgen einer mangelhaften Entwickelung der Knochensubstanz und einer innen gesteigerten, aussen gestörten Resorption derselben auffassen.

Dass die Osteoporose nur secundärer Natur ist, leuchtet ohne weiters ein. Wäre die gesteigerte Resorption die alleinige primäre Erkrankung, dann müsste die in Resorption begriffene Knochensubstanz die feinere Structur der Knochenbalken eines gleich alten, normal gebauten Kindes zeigen. Die grosse Menge der Osteoblasten, der Zellreichthum der enchondralen Knochenbalken, das ausschliessliche Vorkommen des Faserknochens ohne Andeutung des höher entwickelten lamellösen Knochens, lassen sich durch die Osteoporose, d. h. durch die gesteigerte Resorption allein nicht erklären.

Trotzdem hat die Resorption eine grosse Bedeutung für die Markraumbildung und die dadurch hervorgerufene Verminderung der ohnehin geringen Knochenfestigkeit. Erwähnenswerth erscheint uns hier, dass Marchand und Kaufmann in

Fällen von Chondrodystrophie bei gleichzeitiger normalerBildung der Knochenrinde die Knochenresorption gesteigert fanden.

Es frägt sich nun, ob diese Vorgänge der verminderten Production und gesteigerten Resorption untereinander zusammenhängen, ob die Resorptionsvorgänge einen Folgezustand der gestörten Knochenentwickelung bilden. Die Frage lässt sich naturgemäss nicht mit Sicherheit beantworten, aber nach der Analogie des normalen Knochenwachsthums sind wir geneigt, das gleichzeitige Vorkommen dieser Vorgänge für eine nicht blos zufällige zu halten.

Kölliker sagt, die näheren Vorgänge der Knochenresorption besprechend, unter Anderem Folgendes: »Die Thatsache, dass an vielen Orten Ostoklasten aus Osteoblastenlagen hervorgehen und umgekehrt später wieder Knochenbildungszellen Platz machen, lässt kaum eine andere Erklärung zu, als dass der mechanische Druck der den Knochen anliegenden Weichtheile reizend auf die Osteoblasten einwirkt und neue und besondere morphologische Vorgänge in denselben weckt und anregt, in Folge welcher sie sich zu Riesenzellen umbilden und zugleich neue physiologische Wirkungen entfalten« (Handbuch der Gewebelehre, I, 353).

Wenn wir nun annehmen, dass die Osteoblasten ihre biologischen Wirkungen ändern und sich gelegentlich in Ostoklasten umwandeln können, so wäre es nicht undenkbar, dass in unseren Fällen die unverbrauchten, quasi zur Unthätigkeit verurtheilten Osteoblasten in grösserem Maasse eine Umgestaltung ihrer physiologischen Function erlitten haben, als dies normal der Fall ist.

Wir kommen also zu dem Resultate, dass die Osteoblasten die ihnen normal zukommende Thätigkeit, osteoides Gewebe zu bilden, in bedeutendem Grade eingebüsst haben.

Dadurch wird der Schwerpunkt des Processes in das Knochenmark verlegt. Die blutarme, fibröse Beschaffenheit desselben, die polygonale niedrige Form der Osteoblasten legen die Vermuthung nahe, dass das schlecht ernährte Knochenmark nicht im Stande ist, normal functionirende Osteoblasten zu produciren; ein Theil der gebildeten Zellen wandelt sich daher in Ostoklasten um.

Jedenfalls ist nur die Bildung der osteoiden Grundsubstanz — des sogenannten Knorpelknochens — herabgesetzt, die Verkalkung der spärlich gebildeten Knochengrundsubstanz geht ganz normal vor sich.

Diese hochgradigen Veränderungen in der Knochenstructur lassen aber die Brüchigkeit der so mangelhaft gebildeten Knochen sehr leicht erklären, trotzdem die Verkalkung wie normal erfolgt.

Nachdem die analogen, in der Literatur beschriebenen Fälle, wie wir schon früher erwähnten, unter verschiedenen nicht gleichwerthigen Namen angeführt wurden, erscheint die Frage berechtigt, welcher von diesen Namen dem Wesen unserer Fälle am meisten entspricht.

Gegen die Klebs'sche Benennung: Osteopsathyrosis oder Fragilitis congenita, lässt sich geltend machen, dass hier die Knochenbrüchigkeit wohl nicht durch eine abnorme, chemische Zusammensetzung des Knochengewebes, sondern durch eine sehr mangelhafte Bildung des Knochengerüstes bedingt ist. Wir wollen nur auf die häutig gebliebenen, gar nicht gebrochenen Theile des Schädeldaches hinweisen, um klarzulegen, dass in diesem Falle die Brüchigkeit der Knochen ein secundäres Symptom ist. Da also die Benennung Osteopsathyrosis oder Fragilitas congenita blos ein Symptom der Erkrankung hervorhebt, ohne die Ursache derselben, das ist die mangelhafte Entwickelung des Knochengewebes zum Ausdruck zu bringen, so halten wir es richtiger, die Benennung Fragilitas congenita ganz fallen zu lassen. Der von Klebs erwähnte Fall von periostaler Dysplasie zeigt so auffallende Ähnlichkeiten mit unseren Fällen, dass wir trotz der von ihm hervorgehobenen Unterschiede die beiden Processe (periostale Dysplasie und Fragilitas congenita) dem Wesen nach für identisch zu halten geneigt sind.

Der von Kundrat gewählte Name Osteoporosis congenita erscheint passender, insoferne als derselbe dem makroskopischen und zum Theile auch dem mikroskopischen Bilde entspricht. In der That findet man hier alle histologischen Kennzeichen der Osteoporose; dennoch glauben wir aus schon

früher besprochenen Gründen das Wesen der Erkrankung in der mangelhaften Entwickelung des Knochengewebes finden zu können und acceptiren somit die von Stilling neuerdings empfohlene Benennung Vrolik's, Osteogenesis imperfecta.

Nachdem wir bisher den Process selbst ohne seine Complicationen betrachtet haben, erübrigt uns noch die Besprechung der Infractionen und Callusbildungen. Dass sie traumatischen Ursprungs sind, liegt auf der Hand. Interessant ist in dieser Hinsicht das Verhalten der Rippen, insoferne als die gleichfalls mangelhaft entwickelten Knochen der obersten und untersten Rippen, welche mechanischen Einwirkungen weniger ausgesetzt sind, keine Callusbildung zeigen.

Diese Fracturen und Infractionen haben eine Verkrümmung und eine spindelförmige, eventuell ringförmige, ausnahmsweise auch eine diffus ausgebreitete Verdickung zur Folge. Bei der sogenannten Chondrodystrophie finden sich auch Verkrümmungen der Diaphyse; diese sind aber lediglich auf unregelmässige Apposition und Resorption zurückzuführen, welche ohne Unterbrechung der Continuität erfolgen, während in unseren Fällen die Knochenrinde eine ganz deutliche Unterbrechung erleidet.

Sowohl die makroskopische Betrachtung, wie die mikroskopische Untersuchung ergibt die merkwürdige Thatsache, dass die Callusbildungen aus reichlich entwickelter spongiöser Knochensubstanz bestehen, wodurch wir zur Annahme genöthigt werden, dass die so zu sagen schlummernde knochenbildende Thätigkeit des Periostes und des Knochenmarkes erst durch den Reiz der traumatischen Einwirkungen wachgerufen wird.

Die Einzelheiten der Callusbildung unterscheiden sich wenig von den bekannten Vorgängen der Bruchheilung. Die Bruchenden selbst werden durch spongiöse Auflagerungen verdickt, zwischen den Bruchenden bilden sich unter dem Perioste grosse Knorpelinseln, die zum geringen Theile sich direct in Knochengewebe umwandeln; grösstentheils aber wird

das verkalkte Knorpelgewebe durch die Blutgefässe des Knochenmarkes zerstört. Die Reste des verkalkten Knorpels bilden dann die Richtungsbalken des neugebildeten Knochens, womit die Vorgänge der enchondralen Ossification wiederholt werden.

Diese Ähnlichkeit mit der enchondralen Ossification könnte uns verleiten, die Knochenbälkchen des Callus als wirkliche zurückgebliebene, enchondrale Knochenbalken zu betrachten. Wir glauben indess mit Bestimmtheit sagen zu können, dass diese fraglichen Knochenbälkchen mit ihren Knorpelresten nicht als überbleibende Theile des enchondral gebildeten Knochens anzusehen sind, sondern in der Weise entstehen, dass das Periost der Bruchenden, wie es bei Knochenbrüchen in der Regel vorkommt, hyalinen Knorpel producirt, dessen verkalkte Reste nach Zerstörung der Zellkapseln die Richtungsbälkchen der Knochentrabekel bilden. Der schlagendste Beweis hiefür ist der Umstand, dass im Callus die deutlichsten Knorpelreste die subperiostal liegenden Knochenbälkchen zeigen, während die in den centralen Theilen des Knochenmarks liegenden Bälkchen zumeist keine Knorpelreste aufweisen. Sogar die makroskopische Betrachtung zeigt ganz deutlich, dass an der Infractionsstelle unter dem Perioste eine oder mehrere, bis linsengrosse Knorpelinseln liegen, die dann successive zur Callusbildung herangezogen werden.

Dass die spindel- oder ringförmigen Auftreibungen in der That durch Fracturen oder Infractionen bedingt sind, war in den untersuchten Fällen ausnamslos nachweisbar. In allen diesen Fällen konnten wir die plötzliche Unterbrechung der Rindensubstanz und das Auftreten einer fibrinartigen Masse an der Grenze der Auftreibung constatiren, wodurch zweifellos bewiesen ist, dass hier früher die Continuität des Knochens durch traumatische Einwirkungen aufgehoben war. — Das regelmässige Erscheinen der fibrinartigen Masse in der Nähe der kleinsten Knorpelinseln berechtigt uns zur Annahme, dass jene ganz umschriebenen subperiostalen Knorpelzellhaufen, die eine makroskopisch sichtbare Auftreibung nicht zur Folge haben, auch traumatischer Natur sind, und auf die Fractur einzelner Knochenplättchen zurückgeführt werden können.

Die Bruchenden sind an der concaven Seite der Krümmung in den Markraum hineingedrängt, wodurch derselbe, sowie bei der rhachitischen Infraction, eine Verschmälerung erleidet. Eine weitere Analogie mit den rhachitischen Callusbildungen ergibt sich in der mächtigen Auflagerung querer Knochenbalken auf der äusseren Fläche der gebrochenen alten Knochenrinde. Freilich gibt es auch einen wesentlichen Unterschied, welcher darin besteht, dass während bei der Rhachitis die meisten subperiostalen Auflagerungen der Bruchenden kalklos sind, dieselben in unseren Fällen sämmtlich verkalkt waren.

Diese Auflagerungen kommen an manchen Stellen, besonders an den Knochen des Unterarmes, ziemlich ausgebreitet vor und führen zur diffusen Verdickung des oberen oder unteren Drittels. Neben dieser diffusen Verdickung finden wir an diesen Knochen auch ringförmige Verdickungen, welche der Bruchstelle entsprechend zumeist durch kranzförmig gruppirte, in spongiöses Knochengewebe eingekeilte Knorpelinseln hervorgerufen sind.

Aus dem bisher Gesagten ist es nun leicht verständlich, dass die callusartig aufgetriebene Diaphysenmitte die Epiphysen an Umfang erreicht, manchmal sogar übertrifft. Dieser Umstand wird durch die folgenden Zahlen deutlich illustrirt:

	Neugeb. (normal)	Osteogen. imp.	
		Fall I	Fall II
Dicke der oberen Epiphyse der Tibia....	13 *mm*	12 *mm*	14 *mm*
Dicke der unteren Epiphyse der Tibia ...	10	10	12
Dicke der Diaphysenmitte der Tibia.....	5	13	15
Länge der Tibia	7 *cm*	6 *cm*	6·4 *cm*

Wir wollen nur noch den Versuch machen, auf Grund der bisherigen Mittheilungen ein Bild dieser Erkrankung zu skizziren.

Die mit dieser Krankheit behafteten Kinder sind gewöhnlich Frühgeburten, zumeist aus dem 7. und 8. Monate der Schwangerschaft.

Schon während des Geburtsactes hat man in einigen Fällen die Crepitation der gebrochenen Glieder wahrgenommen. Ohne Zweifel entstehen viele Knochenbrüche während der Geburt; andererseits kann nicht geleugnet werden, dass ein Theil der Brüche und Infractionen schon in einer früheren Periode des intrauterinen Lebens entstehen kann, wie dies z. B. Stilling's Fall klar stellt, wo das Kind bald nach der Geburt starb und trotzdem zahlreiche callusartige Verdickungen der Rippen und der Extremitätenknochen aufwies, welcher Befund nachträglich seine mikroskopische Bestätigung fand.

Nach der Geburt ist die Verkrümmung der Extremitäten auffallend; an vielen Stellen lässt sich abnorme Beweglichkeit und Crepitation nachweisen.

Die meisten Kinder gehen in den ersten Tagen nach der Geburt an Lebensschwäche zu Grunde.

Bei der Section ist die unvollkommene Verknöcherung des Schädeldaches ein constanter Befund, besonders sind die nicht knorpelig vorgebildeten Theile desselben mangelhaft verknöchert, in erster Linie der obere Theil der Hinterhauptschuppe.

Die Mangelhaftigkeit der Knochenbildung erreicht hier sehr verschiedene Grade. Manchmal wird keine zusammenhängende Knochenplatte gebildet, das ganze Schädeldach ist häutig anzufühlen und nur bei aufmerksamer Betrachtung lässt sich ein Netz äusserst feiner Knochenbälkchen erkennen. Unsere Fig. 9 bezieht sich auf den dritten als trockenes Skelet aufbewahrten Fall des Wiener path.-anat. Museums und gibt ein treues Bild dieser Verhältnisse.

In anderen Fällen sind nur die hinteren Partien des Schädels häutig. Hydrocephalus wird nur in einem der beschriebenen Fällen angegeben, in zwei Fällen ist während der Geburt ein Schädelbruch entstanden.

Auch die Knochen der Schädelbasis sind pergamentartig dünn, die Gesichtsknochen manchmal ganz häutig.

Die Wirbelsäule zeigt oft mehrfache Verkrümmungen, die wohl auf die mangelhafte, beziehungsweise ungleichmässige Knochenentwickelung zurückzuführen sind.

Der Brustkorb ist in Folge der schwachen Knochenbildung und der mehrfachen Brüche der Rippen in manchen Fällen

Erklärung der Abbildungen.

Fig. 1. Fall I. Nach photographischer Aufnahme.

Fig. 2. Das Skelet desselben um $^1/_2$ verkleinert.

Fig. 3. *A* Rechte Tibia des ersten Falles; *B* Rechter Oberarm des zweiten Falles; *C* Rechte Tibia des zweiten Falles. Alle in der sagittalen Ebene durchgesägt; in natürlicher Grösse.

Fig. 4. Längsschnitt des oberen Theiles der rechten Tibia (Fall I). *a* Wucherungszone des Knorpels; *b* Bildung der Markräume; *c* verkalkte Knorpelreste; *d* Knochenbälkchen mit Knorpelresten; *e* lymphoides Knochenmark; *f* fibröses Knochenmark; *g* Knochenbälkchen ohne Knorpelreste (15 mal vergrössert).

Fig. 5. Die mit *d* bezeichnete Stelle der Fig. 4 stärker vergrössert. *a* verkalkte Knorpelreste; *b* Knochenbälkchen; *c* Osteoblasten; *d* Ostoklasten; *e* fibröses Knochenmark; *f* lymphoides Mark (Reich. Obj. V, Oc. 2).

Fig. 6. Derselbe Längsschnitt, 4 *mm* weit von der Ossificationsgrenze entfernt. *a* äussere Schicht des Periost; *b* innere (Keim-) Schicht desselben; *c* Knochenbalken der Rinde; *d* verdünnte Bälkchen mit Lacunen; *e* Ostoklasten; *f* vereinzelte Knochenbälkchen im Markraum *g* (25 mal vergrössert).

Fig. 7. Längsschnitt der oberen Hälfte der rechten Tibia, Fall II. *a* Knochenkern der oberen Epiphyse; *b* Gefässe im Epiphysenknorpel; *c* Zone des verkalkten Knorpels; *d* Spongiosa des oberen Theiles der Diaphysen; *e* Periost; *f* Markraum; *g* Markgefässe; *h* subperiostale Knochenauflagerungen; *i* alte Knochenrinde; *k* subperiostale Knorpelinseln; *l* verdicktes Periost; *m* spongiöses Netzwerk des Callus (4 mal vergrössert).

Fig. 8. *A* Querschnitt des dritten Metacarpus eines normal gebauten Neugeborenen (aus der Diaphysenmitte). *B* Derselbe Querschnitt vom Falle II. *a* äussere, *b* innere Schicht des Periostes; *c* Knochenrinde; *d* Havers'sche Kanälchen, beziehungsweise Räume (Reich. Obj. III, Oc. 2).

Fig. 9. Fall. III um $^1/_2$ verkleinert.

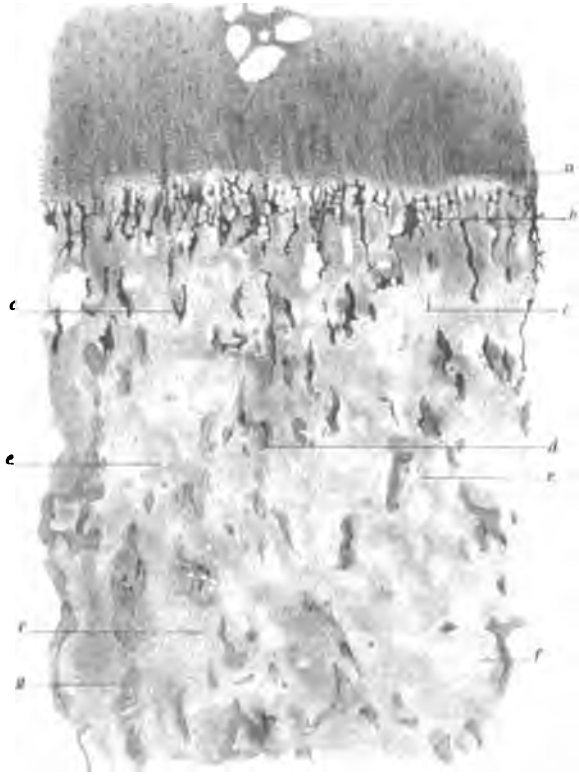
1

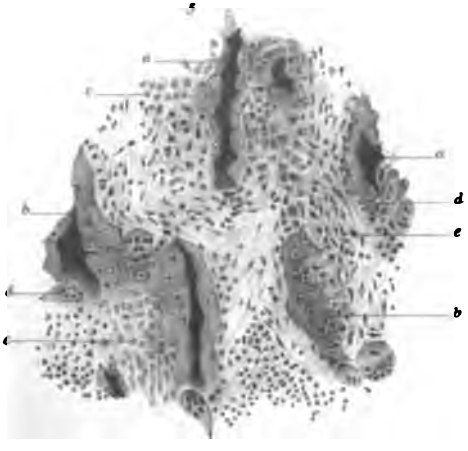
3.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien

Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. CIV. Abth. III. 1895.

1/1.



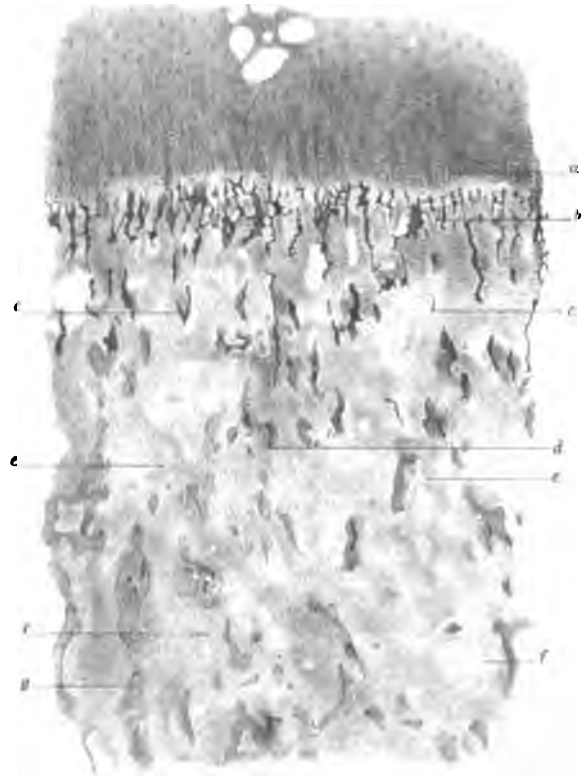


Autor del

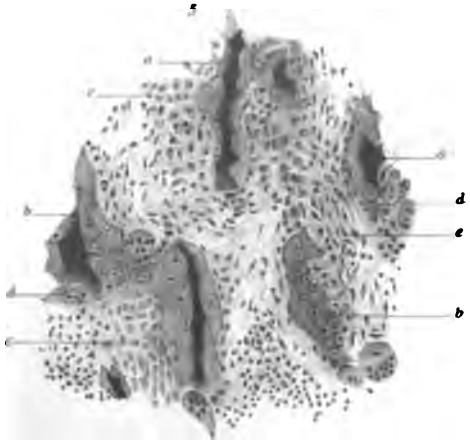
Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.

Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. CIV. Abth. III. 1895.

1.

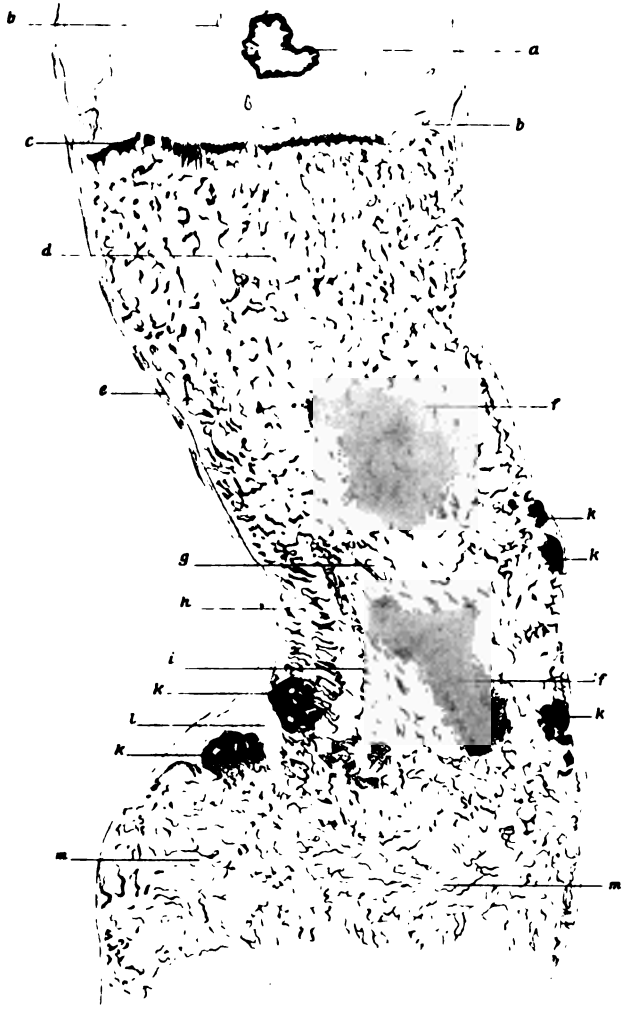


2.



Autor del Lith Anst v Th Bannwarth Wien
Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. CIV. Abth. III. 1895.

7.



Autor del Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien
Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. C IV. Abth. III. 1895.

9.

Nach photogr. Aufnahme. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien

IX. SITZUNG VOM 21. MÄRZ 1895.

Der Secretär legt das erschienene Heft II (Februar 1895) des 16. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Dr. Alexander Bauer überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: »Über das Wesen des Färbeprocesses« von Prof. Dr. G. v. Georgievics und Dr. E. Löwy.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über die Ellipse vom kleinsten Umfange durch drei gegebene Punkte« (II. Mittheilung), von Prof. Dr. Victor v. Dantscher an der k. k. Universität in Graz.
2. »Zur Theorie der Bewegung eines starren Systems«, von Prof. Eduard Weyr an der k. k. böhmischen technischen Hochschule in Prag.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Über die Transformation des Zwanges in allgemeine Coordinaten«, von Prof. Dr. A. Wassmuth in Graz.
2. »Strömung der Elektricität in Rotationsflächen«, von Leonhard Fleischmann, cand. math. in Archshofen (Württemberg).

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. IV. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

X. SITZUNG VOM 4. APRIL 1895.

Die Nomenclatur-Commission der Anatomischen Gesellschaft in Würzburg übermittelt ein Exemplar der von ihr vereinbarten »Nomina anatomica« und spricht den Dank aus für die diesem Unternehmen von Seite der kaiserl. Akademie zu Theil gewordene Unterstützung.

Das w. M. Herr Hofrath L. Schmarda übersendet eine Abhandlung von Dr. Alfred Nalepa, k. k. Gymnasialprofessor in Wien, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss der Gattung *Phytoptus* Duj. und *Monaulax* Nal.«

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. J. Herzig, betitelt: »Studien über Quercetin und seine Derivate« (XI. Abhandlung).

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien von Dr. Egon R. v. Schweidler: »Über die innere Reibung und elektrische Leitungsfähigkeit von Quecksilber und einigen Amalgamen«.

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup übersendet folgende zwei im chemischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen:

1. »Einige Derivate der Galaktonsäure«, von Emil Kohn.
2. »Über Hydrirungsversuche mit Cinchonin«, von Dr. Fr. Konek v. Norwall.

Prof. Dr. R. v. Wettstein übersendet eine im botanischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Untersuchung des Herrn Dr. Jos. Rompel, betitelt: »Krystalle von Calciumoxalat in der Fruchtwand der Umbelliferen und ihre Verwerthung für die Systematik«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien von B. Welbel und S. Zeisel: »Über die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin und eine auf diese gegründete Methode der quantitativen Bestimmung des Furfurols in Pentosen und Pentosanen« (I. Mittheilung).

Das w. M. Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Verhältnisse der Luftfeuchtigkeit auf dem Sonnblickgipfel«.

Ferner legt Hofrath Hann eine Abhandlung von Dr. Fritz v. Kerner in Wien vor, betitelt: »Eine paläoklimatische Studie«.

Herr Dr. Carl Diener, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Ergebnisse einer geologischen Expedition in den Central-Himalaya von Johár, Hundés und Painkhánda«.

XI. SITZUNG VOM 25. APRIL 1895.

Herr Vicepräsident der Akademie, Prof. E. Suess, führt den Vorsitz.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem Verluste zweier correspondirender Mitglieder dieser Classe im Auslande, und zwar des Herrn Prof. J. D. Dana, dessen Ableben am 14. April l. J. in New Haven, und des Herrn Geheimrathes Prof. Dr. Carl Ludwig, dessen Ableben am 24. April l. J. zu Leipzig erfolgte.

Die anwesenden Mitglieder erheben sich zum Zeichen des Beileides über diese Verluste von ihren Sitzen.

Der Secretär legt das erschienene Heft I und II (Jänner und Februar 1895), Abtheilung II. b. des 104. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft III (März 1895) des 16. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das k. u. k. Ministerium des Äussern übermittelt als Fortsetzung des Werkes: »Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876« die eben erschienenen Schlussbände I und II: »A Summary of the Scientific Results«.

Herr Prof. Dr. R. v. Lendenfeld in Czernowitz spricht den Dank aus für die ihm von der kaiserl. Akademie zum Abschlusse seiner Arbeiten: »Monographie der adriatischen Spongien« gewährte Subvention.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Morphologie der Eichenblätter auf phytopaläontologischer Grundlage«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Aktinische Wärmetheorie und Elektrolyse«, von Herrn P. C. Puschl, Stifts-Capitular in Seitenstetten.
2. »Zur synthetischen Theorie der Kreis- und Kugelsysteme«, von Prof. Otto Rupp an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner Ritter v. Marilaun überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. J. Steiner in Wien, betitelt: »Ein Beitrag zur Flechtenfauna der Sahara«

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung von Dr. Victor Schumann in Leipzig: »Zur Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen. Vom Luftspectrum jenseits 185·2 μμ.«

Schliesslich überreicht der Vorsitzende eine Abhandlung von Prof. Ch. Depéret in Lyon: »Über die Fauna von miocänen Wirbelthieren aus der ersten Mediterranstufe von Eggenburg«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. A Summary of the Scientific Results. Published by Order of Her Majesty's Government. Part I and II (with Appendices). London, 1895; 4°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. V. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

XII. SITZUNG VOM 9. MAI 1895.

Der siebenbürgische Verein für Naturwissenschaften in Hermannstadt ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an der am 12. d. M. stattfindenden Eröffnungsfeier seines neuen Museumgebäudes ein.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt weitere Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Der Secretär legt eine Abhandlung von Prof. Karl Zulkowski an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag vor, betitelt: »Zur Chemie des Corallins und Fuchsins«.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Franz Pabisch in Wien vor, welches die Aufschrift führt: »Neuer Flugapparat mittelst Explosionsturbine«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Dr. Victor Kulisch in Wien: »Zur Kenntniss der Condensationsvorgänge zwischen *o*-Toluidin und α-Diketonen, sowie α-Ketonsäureestern«.

Das w. M. Herr Hofrath A. Kerner v. Marilaun überreicht eine Abhandlung von Dr. Karl Fritsch, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien: »Über einige *Orobus*-Arten und ihre geographische Verbreitung«.

Herr Dr. Gustav Jäger überreicht eine Abhandlung: »Über die elektrolytische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen, insbesondere deren Abhängigkeit von der Temperatur«.

XIII. SITZUNG VOM 16. MAI 1895.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—II (Jänner-Februar 1895), Abtheilung I, des 104. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter setzt die kaiserliche Akademie in Kenntniss, dass Se. k. und k. Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog Rainer in der diesjährigen feierlichen Sitzung am 30. Mai zu erscheinen und dieselbe als Curator der Akademie mit einer Ansprache zu eröffnen geruhen werde.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. J. M. Pernter in Innsbruck: »Über die Häufigkeit, Dauer und die meteorologischen Eigenschaften des Föhn in Innsbruck«.

XIV. SITZUNG VOM 24. MAI 1895.

Erschienen sind Heft I—II (Jänner—Februar 1895), Abtheilung II. a des 104. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft IV (April 1895) des 16. Bandes der Monatshefte für Chemie.

Der Secretär legt die im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzog Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserlichen Akademie, durch die Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag eingesendete Fortsetzung des Druckwerkes »Die Liparischen Inseln« Theil IV: »Panaria« vor.

Der Verwaltungsrath des Museums Francisco-Carolinum in Linz ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an der feierlichen Eröffnung des neuen Musealgebäudes ein, welche am 29. d. M. von Sr. k. und k. Apostolischen Majestät Kaiser Franz Josef I. allergnädigst vorgenommen werden wird.

Herr Jos. Richard Harkup, Realitätenbesitzer in St. Pölten, übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches angeblich die Beschreibung eines von ihm erfundenen Zeltsystems enthält.

Das w. M. Herr Prof. Friedr. Brauer überreicht eine Abhandlung des k. u. k. Regimentsarztes Dr. Anton Wagner in Wiener-Neustadt, betitelt: »Eine kritische Studie über die Arten des Genus *Daudebardia* Hartmann in Europa und Westasien«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung von Herrn J. C. Beattie in Wien: »Über die Beziehung zwischen der Veränderung des Widerstandes von Wismuthplatten im Magnetfelde und dem Hall-Effecte«.

Herr Dr. Gustav Jäger in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Zur Theorie der Dissociation der Gase« (II. Mittheilung).

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln. IV.: »Panaria«. Prag, 1895; Folio.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

XV. SITZUNG VOM 14. JUNI 1895.

Erschienen ist das Heft III—IV (März—April 1895), Abtheilung II. b. des 104. Bandes der Sitzungsberichte.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 23. Mai l. J. erfolgte Ableben des ausländischen Ehrenmitgliedes Herrn w. Geheimen Rathes Professor Dr. Franz Ernst Neumann zu Königsberg in Pr. erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Im Auftrage des k. k. Ministeriums für Cultus und Unterricht übersendet der Vorstand des Geographischen Institutes der k. k. Universität in Wien, Herr Prof. Dr. Albrecht Penck, die I. Lieferung des mit Unterstützung dieses Ministeriums von ihm und Prof. Dr. Eduard Richter in Graz herausgegebenen »Atlas der österreichischen Alpenseen«.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien dankt für die ihm zum Zwecke der Vorarbeiten für seine Untersuchung über die Spectra der Meteoriten gewährte Subvention.

Die Herren Regierungsrath Director Dr. J. M. Eder und Ed. Valenta in Wien danken für die Zuerkennung des Ig. L. Lieben'schen Preises.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Dr. Josef Tuma, Assistent an der physikalischen Lehrkanzel der k. k. Universität in Wien, betitelt:

»Messungen mit Wechselströmen von hoher Frequenz«.

Das c. M. Herr Prof. O. Stolz in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: »Über den Convergenzkreis der umgekehrten Reihe«.

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup übersendet eine im chemischen Institute der k. k. Universität Graz von Prof. Dr. H. Schrötter ausgeführte Untersuchung, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss der Albumosen.« II.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine Abhandlung von Dr. Anton Lampa: »Zur Theorie der Dielektrica«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Die Clavulina der Adria«, von Prof. Dr. R. v. Lendenfeld in Czernowitz.
2. »Ein Beitrag zur Kinematik der Ebene«, von Prof. Friedrich Procháska in Prag.
3. »Aus der Kreislehre«, von Herrn Theobald Wortitsch in Wien.

Herr Hugo Zukal in Wien übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Morphologische und biologische Untersuchungen über die Flechten« (I. Abhandlung).

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien von den Herren J. Herzig und H. Mayer durchgeführte Untersuchung: »Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

K. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium, Relative Schweremessungen durch Pendelbeobachtungen. Ausgeführt durch die k. u. k. Kriegs-Marine in den Jahren 1892—1894. Wien, 1895; 8°.

K. k. Ministerium des Innern, Instructionen und Vorschriften für den hydrographischen Dienst in Österreich. Herausgegeben vom k. k. hydrographischen Centralbureau. Fünf Hefte. Wien, 1895; 8°.

Penck A. und Richter Ed., Atlas der österreichischen Alpenseen. Herausgegeben mit Unterstützung des k. k. Ministeriums für Cultus und Unterricht. I. Lieferung: Die Seen des Salzkammergutes. (Mit 18 Karten und 100 Profilen auf 12 Tafeln.) Hauptsächlich nach den Lothungen von Hofrath Friedrich Simony entworfen und gezeichnet von Prof. Joh. Müllner. Wien, 1895; Folio.

XVI. SITZUNG VOM 20. JUNI 1895.

Das c. M. Herr Prof. F. Exner übersendet eine Arbeit aus dem physikalisch-chemischen Institute der k. k. Universität in Wien von Herrn Ernst Simon: »Über den Einfluss der Strahlen grosser Brechbarkeit auf das elektrische Leitungsvermögen verdünnter Gase«.

Das c. M. Herr Prof. H. Molisch übersendet eine Abhandlung von Dr. Julius Stoklasa in Prag, betitelt: »Die Assimilation des Lecithins durch die Pflanze«.

Der Secretär legt eine eingesandte Abhandlung von Prof. Dr. O. Tumlirz in Czernowitz: »Über die Verdampfungswärme von Lösungen« vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung: »Über den feineren Bau der Chorda dorsalis von Myxine nebst weiteren Bemerkungen über die Chorda von Ammocoetes«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz von G. Gregor: »Zur Constitution des Resacetophenons«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine von ihm und Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: »Über die Hydrirung des Chinins«.

Der Secretär Hofrath J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Der tägliche Gang des Baro-

meters an heiteren und trüben Tagen, namentlich auf Berggipfeln«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Die Resultate der Untersuchung des Bergbauterrains in den Hohen Tauern. (Mit 1 Karte und Textfiguren.) Herausgegeben vom k. k. Ackerbauministerium. Wien, 1895; 8°.

Über den feineren Bau der Chorda dorsalis von Myxine, nebst weiteren Bemerkungen über die Chorda von Ammocoetes

von

V. v. Ebner.

w. M. k. Akad.

(Mit 2 Textfiguren.)

Herr Prof. Gustav Retzius hatte die Güte, mir zahlreiche Exemplare von *Myxine glutinosa* von 20—30 *cm* Länge, theils frisch, theils in Alkohol conservirt, zu übersenden. Dank dieser freundlichen Unterstützung konnte ich daher auch einen Repräsentanten der Myxinoiden nach denselben Methoden wie die Petromyzonten untersuchen.[1] Wie auf Grund der bereits im Jahre 1881 von Retzius gemachten Mittheilungen zu erwarten war, zeigten sich gewisse Structurverhältnisse namentlich im Bereiche der Faserscheide klarer und leichter feststellbar als bei *Ammocoetes* und *Petromyzon*, obwohl die Isolirung der Faserscheide durch Maceration nicht in dem vollkommenen Maasse gelang, und namentlich die vollständige Entfernung der Elastica mehr Schwierigkeiten machte, als bei den Petromyzonten.

1. Die Chordazellen zeigen in Bezug auf Structur, Doppelbrechung und die Sonderung eines aus ziemlich centralen und verlängerten Zellen bestehenden Chordastranges wesentlich dieselben Verhältnisse wie bei den Petromyzonten.

2. Die Faserscheide zeigt die Sonderung in drei Schichten von wesentlich derselben Anordnung wie bei den Petromyzonten. Doch ist bemerkenswerth, dass bei *Myxine* die Seitennähte im

---

[1] Siehe diese Berichte, Bd. CIV, Abth. III, Jänner 1895, S. 7.

Rumpftheile der Chorda ebenso deutlich sind wie die Mittelnähte, weil die Umbiegungsstellen der Faserbündel in allen drei Schichten in allen Nähten genau übereinander liegen, während dies bei den Petromyzonten in den Seitennähten nicht der Fall ist. Ausserdem ist der Biegungswinkel der Wellen merklich kleiner und der damit supplementäre Kreuzungswinkel der Faserschichten entsprechend grösser als bei *Petromyzon*. Ersterer beträgt am nicht gedehnten Alkoholpräparat 120—135°, während er bei *Petromyzon* zwischen 140—150° gelegen ist. Ferner ist hervorzuheben, dass im mittleren Rumpftheile die Seitennähte bei *Myxine* der Dorsalnaht, bei den Petromyzonten dagegen der Ventralnaht näher liegen.

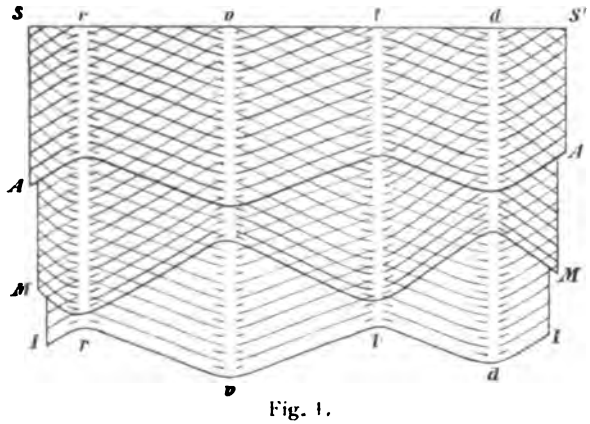


Fig. 1.

Schema des Faserverlaufes nach einem Alkoholpräparate von *Myxine*. Vergr. 7. *SS'* Rostraler Schnittrand. *AA* Äussere, *MM* mittlere, *ll* innere Schichte der Faserscheide. *rr* Ventrale, *dd* dorsale Naht. *rr* Rechte, *ll* linke Seitennaht.

Die fast gleichmässige Deutlichkeit aller Nähte und die relative Lage derselben ist durch die ganze Rumpfregion und Kopfregion wesentlich dieselbe; erst gegen die Schwanzspitze treten andere Verhältnisse auf. Der Schwanz von *Myxine* ist im Vergleiche zum Schwanze der Petromyzonten auffallend kurz. Während bei letzteren, vom After bis zur Schwanzspitze gemessen, ungefähr $^1/_4$—$^1/_3$ der Länge des ganzen Thieres auf den Schwanz fällt, ist diese Länge bei *Myxine* nur etwa $^1/_8$—$^1/_7$. Bei *Myxine* erscheint in dieser Beziehung ein Zustand dauernd fixirt, wie er bei *Petromyzon* nur in sehr frühen Entwicklungsstadien vorkommt. Während nun bei den Petromyzonten sehr

complicirte Änderungen in der Anordnung der Faserscheiden auftreten, finden sich am Schwanzende von *Myxine* Verhältnisse, wie man sie nach dem Gesetze der antero-posterioren Entwicklung erwarten muss, das ja für das Axenskelet, abgesehen von besonderen Differenzirungen in einzelnen Regionen, bei allen Wirbelthieren gilt.

Wenn die fast allgemein angenommene Annahme richtig ist, dass die Faserscheide der Cyclostomenchorda vom Chordaepithel gebildet wird, so muss man a priori vermuthen, dass von den drei Schichten der Faserscheide zuerst die äussere, dann die mittlere und zuletzt die innerste angelegt wird.

Das einschichtige Stadium konnte in der That beobachtet werden an Larven von *Ammocoetes* von 7 *mm* Länge, ferner am Rumpfende eines 44 *mm* langen *Ammocoetes*.

Ausserdem wurde am *Ammocoetes* von 44 *mm* Länge mit Sicherheit in der Mitte der Rumpfregion erkannt, dass zwei Schichten der Faserscheide vorhanden sind, welche bereits die Nähte und den Verlauf der Fasern deutlich erkennen lassen. Die beiden Schichten entsprachen nach ihrem Faserverlauf der späteren äusseren und mittleren Schichte, während die innere Schichte noch fehlte.

Dieser Befund ist von um so grösserer Wichtigkeit, als die Erwartung bei grösseren Ammocoeten am Schwanzende, nach dem Gesetze der antero-posterioren Entwicklung, dasselbe Verhalten zu finden, sich nicht erfüllt hatte. Wie bereits in der ersten Mittheilung erwähnt wurde, wird die Faserscheide in der Schwanzregion von *Ammocoetes* allerdings zweischichtig, aber nicht in der einfachen Weise, dass die innere Schichte ohne weitere Complication sich verliert. Es tritt vielmehr gleichzeitig eine Verschiebung der Faserumbiegungen in der Art auf, dass im eigentlichen Schwanzende die Verlaufsrichtung der Fasern der äusseren Schichte jener der mittleren Schichte der Rumpfregion entspricht, während die innere Schichte in ihrer Faseranordnung der äusseren und inneren Schichte der Rumpfregion (die ja dieselbe Faserrichtung haben) gleich ist. Dieser Umstand brachte mich anfänglich sehr in Verwirrung, erregte zur Zeit, als Ammocoeten mit zweischichtiger Rumpfchorda noch nicht untersucht worden waren, ernst-

liche Zweifel, ob denn die Annahme, dass die Faserscheide schichtweise vom Chordaepithele aus gebildet wird, aufrecht erhalten werden kann. Eine genaue Untersuchung ergab dann allerdings, dass die beiden Faserschichten die directen Fortsetzungen der äusseren und mittleren Schichte der Rumpfregion sind, während die innere Schichte verloren geht; es war aber damit zugleich festgestellt, dass in der Schwanzregion selbständig eine neue Faseranordnung auftritt und mithin die Faserscheide des Schwanzendes nicht einfach eine frühere Embryonalstufe der Faserscheide des Rumpfes darstellt.

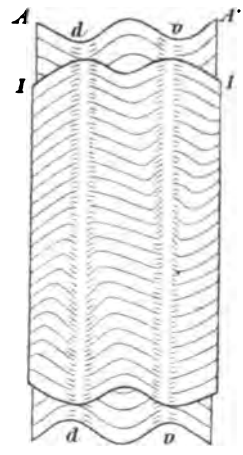


Fig. 2.

Schema der Umkehr des Faserverlaufes nach einem Präparate von *Ammocoetes*. Vergr. 7. 10·5 *cm* hinter dem Rostrum eines 13·5 *cm* langen Thieres entnommen. Ansicht von Innen. *AA* Äussere, *II* innere Schichte der zweischichtigen Scheide. *dd* Dorsale, *vv* ventrale Naht.

Wie die Verschiebung der Faseranordnung im Schwanztheile der Faserscheide bei *Petromyzon* und *Ammocoetes* im Einzelnen erfolgt, ist aus beistehendem Schema zu entnehmen. Dasselbe ist nach einem Präparate aus der Schwanzregion in richtigen Grössenverhältnissen gezeichnet. Am rostralen Schnittrande, welcher der Linie *AA* entspricht, zeigt die bereits zweischichtige Scheide die Anordnung wie die äussere und mittlere Schichte des Rumpftheiles. Alsbald beginnt aber eine allmälige Annäherung der Umbiegungen in den Seitennähten gegen die ventrale Nahtlinie, und an dem Punkte, wo die Verschmelzung der Seitenumbiegungen mit der Ventralnaht erfolgt, beginnen zugleich neue seitliche Umbiegungen, welche von der Dorsalnaht her sich allmälig gegen die Mitte zwischen den beiden Hauptnähten vorschieben. Damit ist dann die Umkehr der Biegungen am caudalen Schnittrande erfolgt. Man sieht, dass während dieser Verschiebung die Zahl der zwei completen Wellenbiegungen sich nicht ändert; es gibt aber eine Stelle, wo die seitlichen Wellenbiegungen zuerst ganz nahe der Ventralnaht und unmittelbar darauf ganz nahe der Dorsalnaht liegen. Dies ist der Punkt der Umkehr.

Bei *Myxine* sind nun aber die Verhältnisse viel einfacher und nahezu so, wie man sie bezüglich der Chordascheide nach dem Gesetze der antero-posterioren Entwicklung erwarten muss.

Die innere Schichte geht unter zunehmender Verdünnung vollständig verloren, während die äussere und mittlere Schichte in der Anordnung der Fasern, wie sie im Rumpfe sich findet, erhalten bleiben. Schliesslich erleidet gegen die Schwanzspitze auch noch die ursprünglich mittlere Schichte eine zunehmende Verdünnung. In der Schwanzregion der Chorda werden allmälig die Seitennähte weniger deutlich, indem die Umbiegungsstellen der drei, später der übrig bleibenden zwei Schichten in den Seitennähten nicht mehr so genau übereinander fallen, wie dies in der ganzen Kopf- und Rumpfchorda der Fall ist. In dieser Beziehung zeigt die Schwanzchorda von *Myxine* ein ähnliches Verhalten wie die Chorda der Petromyzonten im Allgemeinen.

Sehr bemerkenswerth, namentlich mit Rücksicht auf die später über die Entwicklung der Faserscheide bei *Ammocoetes* mitzutheilenden Beobachtungen, ist die Thatsache, dass die innere Schichte der Faserscheide vor ihrem völligen Verschwinden die Wellenbiegungen verliert und einen rein circulären Verlauf ihrer Fasern zeigt. Ebenso gewinnt die dann zur inneren Schichte gewordene mittlere Schichte mit zunehmender Verdünnung eine gegen das Schwanzende immer deutlicher werdende Abflachung der Wellenbiegungen und schliesslich ebenfalls eine fast rein transversale, circuläre Verlaufsrichtung der Fasern.

Eine besondere Wichtigkeit bezüglich der Erforschung des Baues der Faserscheide gewann ferner *Myxine* dadurch, dass es besser als bei *Petromyzon* gelang, die Faserschichten von einander zu isoliren. Letzteres liess sich bei *Petromyzon* in den Nähten überhaupt nicht und ausserhalb derselben nur äusserst unvollkommen ausführen, während bei *Myxine* an Alkoholmaterial ein Abziehen der Schichten, wenn auch schwer, an den Nähten möglich war, wodurch jeder Zweifel, dass in denselben doch eine Durchkreuzung der Fasern stattfinden könne, behoben wurde. Diese Frage ist aber bezüglich der möglichen Vorstellungen über das Wachsthum der Faserscheide von

besonderer Wichtigkeit, worauf später noch zurückzukommen sein wird.

Ein werthvolles Material waren ferner die Alkoholexemplare für das Studium der Querschnitte der Faserscheide. Wie schon G. Retzius hervorhob, lassen sich am Querschnitte der Faserscheide deutlich drei Schichten unterscheiden. Dieselben heben sich viel schärfer von einander ab, als dies bei den Petromyzonten der Fall ist. Dies hängt wohl in erster Linie mit dem relativ grossen Kreuzungswinkel der Faserschichten und der schärferen Begrenzung der Seitennähte zusammen. In Folge dessen kann man auch, was bei *Petromyzon* sehr selten möglich ist, in der Regel die Nähte deutlich erkennen, vorausgesetzt, dass man Freihandschnitte in Alkohol mit Vermeidung jeder Wasserbehandlung untersucht. An älterem Alkoholmaterial schadet indessen auch das Wasser nur mehr wenig, weil die auftretende Quellung unbedeutend ist. An allen mir vorliegenden Alkoholexemplaren zeigt die Chordascheide eine durch Schrumpfung entstandene Rinne, beziehungsweise Einknickung unter dem Rückenmarke. In Folge dessen zeigt die Chordascheide dort feine Knickungslinien — anscheinende Radiär- und Schrägfasern — und damit wird auch die Dorsalnaht undeutlich. Seiten- und Bauchtheil der Chorda haben aber ihre normale Rundung nahezu bewahrt, und man sieht daher in dieser Region unter den angegebenen Bedingungen sehr deutlich die drei Schichten, welche in der Seiten- und Bauchnaht anscheinend in eine zusammenfliessen. Bei der Härtung in Alkohol schrumpft die Chorda in der Längsrichtung zusammen, und an Längsschnitten sieht man daher vorzüglich nach innen einspringende Falten der Chordascheide. Dieser Umstand erklärt die von G. Retzius an der äusseren und mittleren Schichte der Chordascheide am Querschnitte beschriebenen, entgegengesetzt verlaufenden Schrägfasern. In Folge der Anwesenheit der quer laufenden Falten finden sich namentlich die äussere und mittlere Schichte auch an anscheinend ganz reinen Transversalschnitten häufig so umgelegt, dass nicht der reine Querschnitt der Schichten, sondern eine Mittelstellung zwischen Querschnitt und Flächenansicht zu Stande kommt. Man bekommt aber auch nicht selten ganz reine Transversalschnitte zu sehen, an

welchen die Faserbündel parallel der Oberfläche verlaufen und keine Spur von Schräg- oder Radiärfasern zeigen. An Längsschnitten sieht man sehr schön die Spalten, welche die Bündel der Faserscheide sondern; etwa so, wie am Querschnitte einer Sehne. Sehr deutlich sieht man die Schichten an senkrechten Durchschnitten der Faserscheide bei Anwendung des polarisirenden Mikroskopes, wobei die einzelnen Schichten in verschiedenen Farben bei gleicher Schnittdicke hervortreten, weil die optischen Axen der Fasern in den verschiedenen Schichten verschieden geneigt sind. Dagegen treten die Nähte als einheitlich gefärbte Flecken hervor, weil in denselben die Fasern aller Schichten parallel laufen.

Die Möglichkeit, an Alkoholmaterial senkrechte Durchschnitte anzufertigen, an welchen man die Schichten deutlich sieht, scheint auch günstig für die Bestimmung der Dicke derselben. Indessen ist durch die Schrumpfung und Faltenbildung, welche der Alkohol hervorruft, die Gewinnung absoluter Maasse ausgeschlossen. Aber auch die Bestimmung der relativen Dicke der einzelnen Schichten ist keineswegs leicht, da die Faltenbildungen auch diese beeinflussen. Mit den Angaben von G. Retzius stimmen meine Messungen darin überein, dass die innerste Schichte jedenfalls die dünnste ist. Die beiden anderen Schichten sind nach Retzius gleich dick. Meine Messungen ergeben aber an Stellen, an welchen Schieflegung der Schichten ausgeschlossen schien, constant die mittlere Schichte merklich dicker als die äussere; ungefähr so dick, als die innere und äussere zusammen.

3. Wie bei *Petromyzon fluviatilis* und *Ammocoetes* sind auch bei *Myxine* in den beiden inneren Schichten der Faserscheide zwischen den Faserbündeln keine anderen Formelemente enthalten. Anscheinende Radiärfasern sind entweder Faltenbildungen oder (an Sagittal- und Frontalschnitten) die Spalten zwischen den Faserbündeln. In der äussersten Schichte der Faserscheide kommen aber unmittelbar unter der Elastica feine elastische Fasern vor, welche an der Elastica festhaften und eine kurze Strecke weit zwischen die leimgebenden Bündel eindringen. Von der Existenz dieser Fasern überzeugt man sich am leichtesten durch Behandlung von Querschnitten der

in Alkohol erhärteten Chorda mit erwärmter verdünnter Kalilauge, wobei die Faserscheide sich bald mit Ausnahme dieser feinen Fasern vollständig löst. Zellen und Zellkerne fehlen in der Chordascheide von *Myxine* ebenso, wie bei den anderen Cyclostomen.

4. Die eigenthümlichen Spannungsverhältnisse der Chorda und ihrer Scheiden, welche in der ersten Mittheilung von den Petromyzonten besprochen wurden, gelten auch für *Myxine*; die Querfaltenbildungen an der Faserscheide sind an Alkoholmaterial noch ausgesprochener als bei *Petromyzon*.

5. Die Elastica externa (Cuticula chordae Hasse) zeigt wesentlich einfachere Verhältnisse als bei den Petromyzonten. Sie besteht nur aus einer Lamelle und entbehrt, wie ich mit Retzius gegen W. Müller behaupten muss, vollständig der Löcher. Die durch Kochen in Essigsäure und nachträglich mit Fuchsin gefärbte Elastica zeigt eine Zusammensetzung aus quer laufenden, spindelartigen Faserrippen, ähnlich wie die innere Lamelle der Elastica von *Petromyzon*. Von der inneren Fläche gehen die bereits erwähnten Fäserchen ab, welche sich zwischen die Bündel der äusseren Faserschicht hineinschieben. Wilhelm Müller hat wahrscheinlich Spaltbildungen in den Vertiefungen zwischen den rippenartigen Verdickungen der Elastica als natürliche Lücken angesehen, da er die Löcher der Elastica sowohl bei *Petromyzon* als bei *Myxine* als spaltförmig beschreibt, während er die wirklichen, runden Löcher der Elastica, welche aber nur bei *Petromyzon* und *Ammocoetes* vorkommen, übersah. Wie bei *Petromyzon* färbt sich auch bei *Myxine* die Elastica in Hämalaun sehr intensiv, wodurch die Constatirung des Fehlens einer zweiten Lamelle der Elastica an senkrechten Durchschnitten sehr erleichtert wird.

Die Ermittelung des feineren Baues der Scheiden der Cyclostomenchorda hat zunächst ein rein morphologisches Interesse. Es würde sich aber kaum gelohnt haben, so umständliche Untersuchungen anzustellen, wenn nicht von allem Anfange an der Zweck vorgeschwebt hätte, die histologische Entwickelung der Faserscheide der Chorda bei *Ammocoetes* aufzuklären.

Die Faserscheide der Cyclostomen ist ein Typus eines völlig zellenfreien, fibrösen Bindegewebes. Mächtige, zellenfreie Ablagerungen von Bindesubstanzen sind auch anderwärts bekannt; so vor Allem das Zahnbein, der zellenlose embryonale Knochen bei vielen Teleostiern und im Unterkiefer der Säugethiere. Von fibrösen Geweben gehört hieher die erste Bildung der Lederhaut bei niederen Wirbelthieren (Fische, Urodelen etc.) und in gewissem Sinne, wie man seit den Untersuchungen Kessler's (1877) weiss, auch die erste Entwickelung der Grundsubstanz der Cornea vieler Wirbelthiere. Aber alle diese Objecte aus der Gruppe der fibrösen Gewebe bieten vielen Fragen bezüglich der Entwickelung des Bindegewebes wegen ihres verwickelten Zusammenhanges mit den Nachbargeweben und dem nachträglichen Auftreten zelliger Elemente kaum überwindliche Schwierigkeiten. Günstig liegen die topographischen Bedingungen beim Zahnbeine; allein bei diesem Gewebe kommt man, wie beim Knochen, mit der Annahme aus, dass dasselbe schichtweise von den Bildungszellen (Odontoblasten, Osteoblasten) abgelagert wird und die einmal gebildete fibrilläre Grundsubstanz keine weiteren Wachsthumsvorgänge mehr zeigt.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der zellenlosen Faserscheide der Chorda. Die einfache Annahme, dass die Scheide durch successive Ablagerung leimgebender Fasern aus dem Chordaepithele gebildet werde, ist ohne weitere Voraussetzungen unzureichend, da ja die Scheide nicht nur allmälig dicker wird, sondern entsprechend der Zunahme des Umfanges und der Länge des Rohres, auch in tangentialer und longitudinaler Richtung wächst. Diese letzteren Vorgänge etwa durch passive Dehnung, allenfalls durch Druck von Seite der sich vermehrenden und an Umfang zunehmenden Chordazellen zu erklären, wäre aber nur unter der Voraussetzung zulässig, dass die Faserscheide, sehr einfache Bau- und Schichtungsverhältnisse aufwiese. Dies ist aber nicht der Fall; es liegen vielmehr drei Schichten von typischem, complicirtem Faserverlaufe übereinander, und es muss nothwenig die Annahme gemacht werden, dass in der äusseren und mittleren Schichte der Faserscheide sowohl eine Neubildung von Fibrillen, welche zur Verdickung der Bündel führt, als auch ein Längenwachsthum der

bereits gebildeten Fibrillen noch zu einer Zeit stattfindet, wo die betreffenden Schichten längst ohne jeden directen Contact mit den Chordaepithelzellen sind, von welchen sie ursprünglich angelegt wurden.

Solange noch die Möglichkeit offen gelassen werden musste, dass in den Nähten eine Durchkreuzung der Faserbündel derart stattfinden könne, dass Fasern in diesen Nähten aus den beiden äusseren Schichten in die innere Schichte übergehen, konnte auch noch an ein Wachsthum und eine Neubildung von Fibrillen gedacht werden, welche nur im Contacte mit den Zellen stattfindet. Nachdem aber diese Möglichkeit auf Grund der Untersuchungsresultate mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, bleibt nur mehr die Annahme des interstitiellen Wachsthums und der Neubildung von Fibrillen ohne unmittelbare Berührung mit Zellen zulässig. Dabei ist jedoch nicht zu übersehen, dass die typische Anordnung der Faserschichten bereits mit ihrer directen Bildung aus den Chordazellen gegeben sein kann.

Was nun die thatsächlichen Befunde über die Entwickelung der Chordascheiden anbelangt, so sind durch die wichtigen Untersuchungen Hasse's, welche sich auf eine lückenlose Reihe von Embryonalstadien von *Ammocoetes* beziehen, einige der wesentlichsten Punkte klargestellt. Bei 4 *mm* langen Embryonen ist bereits die Cuticula chordae angelegt, zu einer Zeit, wo noch kein Chordaepithel existirt und eben die Vacuolisirung der Chordazellen beginnt. Es wird also die Elastica direct von den Chordazellen differenzirt. Bei 6·5—8 *mm* langen Thieren bildet sich ein flaches Chordaepithel aus. Bei Thieren von 8—12 *mm* Länge tritt zuerst die Faserscheide auf als feine Schichte zwischen Cuticula und Chordaepithel. An 19 *mm* langen Thieren ist die Faserschicht bereits so dick wie die Cuticula.

Meine eigenen Untersuchungen betreffen als jüngstes Stadium 7—7·5 *mm* lange Embryonen, welche, in Pikrinsublimat fixirt, schon längere Zeit in Alkohol conservirt waren und in diesem Zustande gemessen wurden. An denselben ist die Cuticula chordae als ein structurloses, circa 0·2—0·3 μ dickes Häutchen nachweisbar. Unter der Cuticula, welche sich

bereits in Hämalaun tief blau färbt, findet sich an Schnitten durch den Rumpf eine blässer gefärbte Schichte von etwa 0·6—0·7 μ Dicke, welche als Faserscheide zu deuten ist. Ihr liegt nach innen ein Chordaepithel an, das aus ganz niedrigen platten Zellen besteht, deren Plasmaschichte äusserst fein ist, so dass die Kerne der Faserscheide direct anzuliegen scheinen.

Die Chordazellen stellen im Rumpftheile grosse, blasige Gebilde bis zu 80 μ und mehr Durchmesser dar, welche durch äusserst feine, kaum mehr als 0·1 μ dicke Scheidewände getrennt sind und erscheinen in Quer- und Längsschnitten polygonal. Ein Chordastrang ist noch nicht angedeutet und die Zellen liegen im Querschnitte nach allen Radien in annähernd derselben Anordnung. Es muss die letztere Thatsache besonders betont werden, weil jüngst Klaatsch,[1] anknüpfend an Untersuchungen Lvoff's über die Chorda von *Amphioxus*, gelegentlich eine Abbildung eines Horizontalschnittes durch die Chorda eines 6 *mm* langen Ammocoetes veröffentlichte, der zufolge man glauben könnte, dass die Chordazellen solcher Larven eine auffallende Ähnlichkeit mit den Chordaplatten des *Amphioxus* zeigen. Indessen, so naturgetreu die Abbildung sein mag, so stellt sie jedenfalls nicht das Typische einer solchen Chorda dar, die im Gegensatze zur *Amphioxus*-Chorda nicht aus transversal durchgehenden Zellen, sondern vielmehr aus Zellen besteht, die rings um die Axe der Chorda sich symmetrisch gruppiren. Ich hoffe auf diesen Punkt in einer späteren Mittheilung, die speciell über die Chorda des *Amphioxus* handeln soll, zurückzukommen. Die Chordazellen behalten ihren blasigen Charakter und ihre für den Rumpf typische Anordnung bis nahe an das Schwanzende, wo sie endlich in protoplasmatische Zellen übergehen.

Die Faserscheide verliert sich nach hinten vollständig, so dass nur die Cuticula chordae allein gegen das Ende des Thieres zu finden ist. Bei der äusserst geringen Dicke der Chordascheiden könnte man selbst im Rumpftheile bei Untersuchung von Durchschnitten mit starken Immersionslinsen in Zweifel sein, ob man mehrere Schichten oder nur die Grenzcontouren

[1] Morphol. Jahrb., Bd. XXII, 1895, S. 514.

einer Schichte vor sich hat. Beträgt ja doch die ganze Dicke der Chordascheide sammt der sie innen deckenden Plasmaschicht kaum mehr als 1 μ. Unter solchen Umständen war die Existenz der Faserscheide nur durch Isolation derselben sicherzustellen. Dies ist, wenn auch nur auf kurze Strecken gelungen. Dabei konnte die wichtige Thatsache festgestellt werden, dass die Faserscheide aus einer einzigen Lage parallel und rein circulär verlaufender Fasern besteht. Es tritt also die Faserscheide zuerst als eine einfache Faserlage auf, an welcher die Nahtbiegungen noch fehlen.

Die Isolationspräparate ergaben ferner, dass die Cuticula chordae ein ganz homogenes Häutchen darstellt, ohne Spur von Löchern. Die Bemerkung von Klaatsch, dass bei 6 *mm* langen Larven »hie und da feine Canäle die primäre Chordascheide zu durchsetzen scheinen«, kann ich nicht zutreffend finden. Die primäre Chordascheide, wie Klaatsch die Cuticula chordae Hasse oder die erste Anlage der Elastica nennt, zeigt noch bei einer 4·4 *cm* langen Larve keine Löcher, und nur im vorderen Theile des Rumpfes lassen sich an der isolirten und in Eosin stark gefärbten Cuticula da und dort runde, verdünnte Stellen erkennen, welche wohl die ersten Andeutungen der Löcher der Elastica darstellen. Die Elastica von *Myxine* ist auch beim erwachsenen Thiere ohne Löcher und bleibt also in dieser Beziehung auf einer Stufe, wie sie bei *Ammocoetes* von 1—4 *cm* Länge gefunden wird.

Leider standen mir bisher keine Larven zwischen 1 und 3 *cm* Länge zur Verfügung. Die nächstältere Larve hatte bereits eine Länge von 3 *cm*, war in Pikrinsublimat fixirt und in der vorderen Rumpfhälfte in sagittale, in der hinteren in frontale Serienschnitte zerlegt. Die Chorda war, wie gewöhnlich bei Fixirung und Härtung junger Thiere, vielfach gefaltet und daher zum Studium der Faseranordnung wenig brauchbar. Das Chordaepithel im Rumpftheile ist aus ganz platten Zellen gebildet, die Chordazellen selbst sind grosse polygonale, blasige Körper. Ein Chordastrang ist noch nicht vorhanden. Die Cuticula chordae (Elastica) ist im Kopftheil etwa 1 μ dick, ohne Löcher, verdünnt sich bis zur Mitte des Rumpfes auf etwa 0·7 μ und ist circa 3 *mm* von der Schwanzspitze nur mehr 0·5 μ dick,

und an der Schwanzspitze, wo die Chorda noch nicht vacuolisirte protoplasmatische Zellen besitzt, höchstens 0·2—0·3 μ dick. Im vorderen Schwanztheile der Chorda ist das Chordaepithel höher als im Rumpftheile. Die Faserscheide ist im Kopftheile etwa 5 μ dick, verdünnt sich in der Mitte des Rumpfes auf etwa 3 μ und bleibt bis 3 *mm* vor dem Schwanzende nahezu gleich dick, um sich dann aber bald zu verlieren. Über den feineren Bau der Faserscheide konnte an dieser Larve nichts ermittelt werden.

Um so lohnender war aber die Untersuchung einer Larve, welche im lebendenZustande 4·4 *cm* lang war und theils frisch, theils nach Behandlung mit Müller's Flüssigkeit zu Isolationspräparaten verwendet wurde. Im vorderen Rumpftheile dieser Larve, über deren Elastica schon früher die Rede war, war die Faserscheide zweischichtig, mit deutlicher Faserüberkreuzung und deutlicher Dorsal- und Ventralnaht. Es liess sich ferner sicher feststellen, dass in der äusseren Schicht die Concavität, in der inneren dagegen die Convexität der Faserbiegungen in den Hauptnähten rostral gerichtet war. Deutliche Seitennähte konnten nicht beobachtet werden, doch waren in beiden Schichten seitliche Umbiegungen vorhanden, die aber nicht zusammenfielen. Diese seitlichen Biegungen lagen ziemlich nahe der Ventralnaht.

Aus diesem Befunde geht mit Sicherheit hervor, dass diese beiden Schichten in ihrer Anordnung der späteren äusseren und mittleren Faserschichte der Rumpfchorda entsprachen, während die innere Schichte noch fehlte. Gegen den hinteren Rumpftheil, etwa 1 *cm* vor dem After, wurde die Faserscheide einschichtig und zeigte eine rein circuläre Anordnung der Fasern wie bei der 7·5 *mm* langen Larve. Die Art des Überganges der zweischichtigen Region in die einschichtige mit rein circulärer Faserung konnte nicht genauer festgestellt werden.

Von Befunden an älteren Exemplaren von *Ammocoetes* sei nur erwähnt, dass bereits bei 5 *cm* langen Thieren die Differenzirung des Chordastranges zu bemerken ist, indem die gegen die Mitte der Chorda gedrängten blasigen Zellen sich in der Richtung der Längsaxe der Chorda zu verlängern beginnen, während die mehr peripher gelegenen Zellen von

polyëdrischem Umriss sind, ohne dass ein Durchmesser besonders bevorzugt wäre. Deutliche Löcher in der allmälig sich verdickenden Elastica wurden mit Sicherheit an 8 *cm* langen Thieren wahrgenommen; eine deutlich doppelblätterige Elastica aber erst an 20 *cm* langen Thieren, womit nicht behauptet sein soll, dass diese Differenzirungen nicht schon in früheren Stadien auftreten. Jedenfalls tritt die äussere Lamelle der Elastica erst verhältnissmässig spät auf, zu einer Zeit, wo die Chorda schon längst von Mesodermzellen umwachsen ist. Da die äussere Lamelle der Elastica von anderer Structur ist als die innere und mit letzterer durch eine dünne Kittschichte verbunden ist, darf man wohl annehmen, dass die äussere Lamelle secundär vom skeletogenen Gewebe aus gebildet wird und mithin eine Cuticula sceleti im Sinne Hasse's darstelle.

Ein besonderes Augenmerk wurde mit Rücksicht auf die Angaben von Lvoff und Perepelkine, welchen sich in neuerer Zeit Karl Vogt[1] und dessen Schüler Bujor[2] anschlossen, dem Vorkommen von Kernen in der Faserscheide zugewendet. Zu diesem Zwecke dienten, ausser frischen Objecten, eine Reihe von Schnittserien durch in Pikrinsublimat gehärtete und mit Hämatoxylin oder Hämalaun sehr distinct gefärbte Präparate von *Ammocoetes* von 0·75, 4, 4·3, 4·9, 5·1, 6·2, 8·3, 8·5, 9, 11, 14·5 und 20 *cm* Länge, welche Prof. Schaffer hergestellt hat.

Auf Grund der Untersuchung dieses reichen Materiales muss ich behaupten, dass in keinem Entwickelungsstadium und an keinem Orte der Faserscheide Kerne vorkommen; ein Befund, der in Übereinstimmung mit den Angaben der Mehrzahl der Autoren steht. Die angeblichen Kerne können nur Spalten zwischen den Faserbündeln sein. Lvoff glaubt, dass von der skeletogenen Schichte durch die Löcher der Elastica Zellen in die Faserscheide einwandern. Diese Möglichkeit ist für *Myxine* von vornherein ausgeschlossen, weil bei diesem Thiere überhaupt keine Löcher in der Elastica vorkommen, und für *Ammocoetes*

[1] C. Vogt und E. Yung, Lehrbuch der praktischen vergleichenden Anatomie, II. Bd., Braunschweig 1894, S. 395.

[2] Contribution à l'étude de la Métamorphose de l'Ammocoetes etc. Revue Biologique du Nord de la France, T. III, 1891.

könnte dieselbe erst in einem Stadium in Betracht kommen, wo die drei typischen Faserscheiden bereits angelegt sind.

Es bleibt somit nur die Annahme zulässig, dass die Faserscheide vom Chordaepithele gebildet wird. Die im Vorstehenden mitgetheilten Befunde scheinen mir ferner zu beweisen, dass in der That die Schichten der Faserscheide nacheinander abgelagert werden, und zwar zuerst die äussere, dann die mittlere und zuletzt die innere.

Dieses Resultat hat nichts Befremdendes, es steht in vollständiger Analogie mit den Befunden über Entwickelung von anderen Bindegewebsbildungen. Die leimgebenden Fasern werden von Zellen, in diesem Falle von Chordaepithelzellen differenzirt. Neu und mit den gegenwärtig geltenden Vorstellungen über Bindegewebsentwickelung nicht in Einklang ist aber das Resultat, dass die bereits differenzirten leimgebenden Faserbündel noch selbständig weiter wachsen, nachdem sie bereits weit abgedrängt sind von den Plasmakörpern der Epithelzellen, aus welchen sie ursprünglich hervorgegangen sind. Die Nothwendigkeit der Annahme des selbständigen Längenwachsthums der Bindegewebsbündel ergibt sich ohneweiters aus dem zunehmenden Umfang der Chorda, der z. B. bei einem 6 *cm* langen *Ammocoetes*, an welchem bereits alle drei Schichten differenzirt sind, in der Mitte des Rumpfes 2·4 *mm*, bei einem 8 *cm* langen 3 *mm*, bei einem 20 *cm* langen 5·5 *mm* beträgt. Die Nothwendigkeit der Annahme einer Neubildung von Fibrillen ergibt sich — da eine Dickenzunahme der einzelnen Fibrillen nicht nachweisbar ist — aus dem Längenwachsthum der Chorda und aus der Dickenzunahme der Faserscheide. Obwohl genaue Dickenbestimmungen mit Rücksicht auf das früher bei *Myxine* Bemerkte nicht gut ausführbar sind, so ist doch nicht zu bezweifeln, dass alle Schichten mit dem Wachsthum auch an Dicke zunehmen. So ergab sich z. B. die Dicke der Faserscheide beim 6 *cm* langen *Ammocoetes* in der Mitte des Rumpfes mit 20 μ, beim 8 *cm* langen mit 25 μ, beim 20 *cm* langen mit 44 μ.

Wenn nun auch kaum bezweifelt werden kann, dass die Fibrillen ohne jeden Contact mit den Zellen in die Länge wachsen und sich vermehren, so bleibt die Frage über das Wie noch ungelöst.

Es möge aber zum Schlusse noch kurz darauf hingewiesen sein, dass die hier vertretene Anschauung über die Neubildung und das Wachsthum der Bindegewebsfibrillen im Anschluss an schon vorhandene, aber ohne Contact mit Protoplasmakörpern keineswegs ohne Beziehungen zu anderen bekannten Thatsachen dasteht. In der Pflanzenhistologie sind eine ganze Reihe von Thatsachen festgestellt, welche ein selbständiges, von directem Contact mit Zellplasma unabhängiges Wachsthum von Membranen erweisen. J. Wiesner[1] hat in seinem die Grundfragen des organischen Wachsthums behandelnden Buche die ziemlich zahlreichen, das selbständige Wachsen von Membranen betreffenden Beobachtungen besprochen und durch seine Plasomtheorie zu erklären versucht.

[1] Die Elementarstructur und das Wachsthum der lebenden Substanz. Wien, Hölder, 1892.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. VII. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

XVII. SITZUNG VOM 4. JULI 1895.

Erschienen ist das Heft V (Mai 1895) des 16. Bandes der Monatshefte für Chemie.

Der Vorstand des paläontologischen Institutes der k. k. Universität in Wien spricht den Dank aus für die diesem Institute überlassene Collection untertriasischer Cephalopoden aus dem von Dr. C. Diener im Central-Himalaya gesammelten Materiale.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt weitere Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Abhandlung von Prof. Dr. G. Jaumann in Prag: »Über longitudinales Licht«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie im physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeit von Prof. Dr. Ign. Klemenčič: »Über den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch oscillatorische Condensatorentladungen«.

Herr Dr. Alfred Burgerstein, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Vergleichend-histologische Untersuchungen des Holzes der Pomaceen«.

Herr Prof. Rudolf Andreasch an der k. k. Staats-Oberrealschule in Währing (Wien) übersendet folgende zwei, mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie ausgeführte Arbeiten:

1. »Über Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure«.
2. »Zur Kenntniss der Thiohydantoïne«.

Herr Emil Waelsch, Privatdocent an der k. k. deutschen technischen Hochschule zu Prag, übersendet eine Mittheilung: »Untersuchungen zu einer Binäranalyse mehrdimensionaler Räume«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Die homogenen Coordinaten als Wurfcoordinaten«, von Prof. Dr. Gustav Kohn in Wien.
2. »Beitrag zur Geschichte der Begriffe Base, Säure und Salz«, von Dr. Ernst Elich in Berlin.

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine von Frau Prinzessin Therese von Bayern und von ihm ausgeführte Arbeit: »Über einige Fischarten Mexiko's und die Seen, in welchen sie vorkommen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner übergibt den zweiten Theil seiner »Photometrischen Untersuchungen auf pflanzenphysiologischem Gebiete«, betitelt: »Untersuchungen über den Lichtgenuss der Pflanzen, mit Rücksicht auf die Vegetation von Wien, Cairo und Buitenzorg auf Java«.

Das w. M. Herr Prof. Friedr. Brauer übergibt eine Arbeit über einige neuerer Zeit beschriebene neue Gattungen der Muscarien.

Ferner legt Herr Prof. Brauer eine Arbeit von Herrn Assistenten Anton Handlirsch vor, welche den Schluss zu dessen Abhandlungen »Monographie der mit *Nysson* und *Bembex* verwandten Grabwespen« bildet.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang übergibt eine Mittheilung mit dem Titel: »Beobachtungen über die Widerstandsänderung des Contactes zweier Leiter durch elektrische Bestrahlung«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine von Herrn Siegfried Blumenfeld im I. chemischen Universitäts-Labora-

torium ausgeführte Untersuchung: »Über Cinchomeronsäurederivate«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Konrad Natterer: »Über einige von dem Botaniker Dr. Otto Stapf aus Persien mitgebrachte salzhaltige Erd- und Wasserproben und deren Beziehungen zu den Meeresablagerungen«, mit einem Anhang, enthaltend die Analyse einer Wasserprobe aus dem Gaukhane-See, ausgeführt von Dr. Adolf Heider (†).

Das c. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Polarisation und Widerstand einer galvanischen Zelle«, von Prof. Franz Streintz an der k. k. technischen Hochschule zu Graz.
2. »Die Laplace'sche und die Salmon'sche Schattentheorie und das Saturnringschatten-Problem«, von Dr. Hugo Buchholz in Jena.

Herr Dr. Tad. Garbowski in Wien überreicht eine unter Mitwirkung des Dr. C. Grafen Attems aus Graz ausgeführte Arbeit, betitelt: »Phyletische Deutung der *Lithobius*-Formen«.

Herr Adolf Steuer überreicht eine im zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit, betitelt: »Die Sapphirinen des Mittelmeeres und der Adria, gesammelt während der fünf Pola-Expeditionen 1890 bis 1894«.

Herr E. B. Rosenstadt, Assistent am zoologisch-anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Untersuchungen über die Organisation und postembryonale Entwickelung von *Lucifer Reynaudii*«.

XVIII. SITZUNG VOM 11. JULI 1895.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 8. Juli l. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn emerit. k. k. Universitätsprofessors Dr. Josef Loschmidt in Wien erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Über die Nervation der Blätter bei der Gattung *Quercus* mit besonderer Berücksichtigung ihrer vorweltlichen Arten«.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn stud. phil. E. Haschek ausgeführte Arbeit, betitelt: »Über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente«. I. Mittheilung.

Ferner übersendet Herr Prof. Franz Exner eine im physikalisch-chemischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit von Herrn Hans Benndorf, betitelt: »Über den Druck in Seifenblasen«.

Das c. M. Herr Prof. H. Molisch übersendet eine Arbeit: »Die Ernährung der Algen«. (Süsswasseralgen, I. Abhandlung.)

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine »Vorläufige Mittheilung über einige neue Fischarten aus der ichthyologischen Sammlung des k. k. naturhistorischen Hofmuseums in Wien«.

Das w. M. Herr Intendant Hofrath Fr. Ritter v. Hauer legt eine Abhandlung vor unter dem Titel: »Nautileen und Ammoniten mit ceratitischen Loben aus dem Muschelkalk von Haliluci bei Sarajevo in Bosnien«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht folgende drei Abhandlungen aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität zu Innsbruck:

1. »Über das magnetische Kraftfeld einer von elektrischen Schwingungen durchflossenen Spirale«, von Prof. Dr. Ernst Lecher.
2. »Über den Sahulka'schen Gleichstrom im Wechselstrom-Lichtbogen Eisen—Kohle«, von Franz Gold.
3. »Über die Bestimmung der Frequenz von Wechselströmen«, von Theodor Wulf, S. J.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung von Dr. Josef Lartschneider, emerit. Assistent des anatomischen Institutes der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Zur vergleichenden Anatomie des Diaphragma pelvis«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht folgende drei Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien:

1. »Über die Bildung von Thiazolderivaten aus Harnsäure«, von H. Weidel und L. Niemiłowicz.
2. »Zur Kenntniss einiger Nitroverbindungen der Pyridinreihe«, von H. Weidel und E. Murmann.
3. »Über die directe Einführung von Hydroxylgruppen in Oxychinoline«, von Julius Diamant.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Elektrolytische Bestimmung der Halogene«, von Dr. G. Vortmann.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben eine Arbeit von Dr. Adolf Jolles in Wien: »Über eine einfache und empfindliche Methode zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Quecksilber in Harn«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung: »Über den feineren Bau der Chorda dorsalis von Acipenser«.

Das c. M. Herr Custos E. v. Marenzeller überreicht eine für die Berichte der Commission zur Erforschung des östlichen Mittelmeeres bestimmte Abhandlung mit dem Titel: »Echinodermen«, gesammelt 1893 und 1894.

Ferner überreicht Herr Custos v. Marenzeller unter dem Titel: »Über eine neue *Echinaster*-Art von den Salomonsinseln« die Beschreibung eines *Echinaster callosus* genannten Seesternes.

Schliesslich übergibt Herr Custos v. Marenzeller die vorläufige Beschreibung einer neuen Polychäten-Gattung und Art aus der Familie der Goldkrönchen, unter dem Titel: »*Phalacrostemma cidariophilum*, eine neue Gattung und Art der Hermelliden«.

Derselbe berichtet auch über die Auffindung einer *Myzostoma*-Art in Seesternen unter dem Titel: »*Myzostoma asteriae* n. sp., ein Endoparasit von *Asterias*-Arten«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine Arbeit aus dem III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Dr. Paul Cohn: »Über Tetraalkyldiamidoazonaphthalin«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Julius Plücker's gesammelte wissenschaftliche Abhandlungen. Im Auftrage der königl. Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen herausgegeben von A. Schoenflies und Fr. Pockeis. I. Band. Mathematische Abhandlungen. (Mit dem Bildnisse Plücker's und 73 Textfiguren.) Leipzig, 1895; 8°.

Fresenius C. R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. (Mit 1 Tafel und 48 Textfiguren.) Braunschweig, 1895; 8°.

Über den feineren Bau der Chorda dorsalis von Acipenser

von

Victor v. Ebner,

w. M. k. Akad.

(Mit 1 Textfigur.)

In Anschlusse an die Untersuchung der Chorda der Cyclostomen[1] schien es von Interesse, auch bei anderen niederen Wirbelthieren nachzusehen, wie weit der Bau der Rückensaite mit jenem der Cyclostomen übereinstimmt. Es war zunächst nach allen in der Literatur vorliegenden Angaben zu erwarten, dass der Bau der Chorda von *Acipenser* keine weitgehenden Unterschiede zeigen werde. Ich untersuchte ein 52 *cm* langes weibliches Exemplar von *Acipenser ruthenus* L., das ich vom Wiener Fischmarkte erhielt.

An dem fast kreisförmigen Querschnitte der frischen Rumpfchorda fiel vor Allem die abweichende Form des Chordastranges auf. Während derselbe bei *Petromyzon*, *Ammocoetes* und *Myxine* am Querschnitte in Form einer rundlichen, fast centralen Einbuchtung sich darstellt, zeigte sich bei *Acipenser* eine transversal gestellte und zugleich gebogene, mit der Concavität ventralwärts gewendete Einziehung der Chordagallerte.

In der Schädel- und Schwanzregion erscheint jedoch die Einziehung rundlich und fast central gelegen. Demnach besitzt *Acipenser* keinen rundlichen Chordastrang, sondern ein Chordaband, das aber gegen den Schädel und im Schwanze die Form eines rundlichen Stranges annimmt. Ein Chordacanal existirt

[1] Diese Berichte, Bd. CIV, Jänner und Juni 1895.

ebenso wenig als bei den Cyclostomen. Die Einziehung am frischen Querschnitte im Bereiche des Chordabandes und die Hervorwölbung der eigentlichen Chordagallerte beweist, dass letztere gegen das erstere positiv gespannt ist. Presst man ein Stück Chorda aus einem dickeren Querschnitte hervor und zerfasert man dasselbe der Länge nach, was ohne besondere Mühe gelingt, so sieht man an einem isolirten Sector des Chordacylinders die äussere Fläche in der Längsrichtung stark convex, während die dem Chordastrange entsprechende innere Kante stark concav gebogen erscheint; ein weiterer Beweis für die im Vergleich zum Chordabande stark positive Spannung der eigentlichen Chordagallerte. Dementsprechend zeigen sich die Polarisationserscheinungen der Chorda am radialen Längsschnitte ganz ähnlich, wie bei den Petromyzonten; das Chordaband wirkt optisch positiv, die übrige Gallerte negativ in Bezug auf die Längsaxe der Chorda. Complicirter gestalten sich die Verhältnisse am Querschnitte. Während die Petromyzonten am Querschnitte ein sogenanntes positives Kreuz zeigen, mit neutraler, dem Chordastrange entsprechender Mitte, zeigt das Chordaband von *Acipenser* am Querschnitte kein neutrales Verhalten. Es ist auch am Querschnitte doppelbrechend, und zwar positiv in Bezug auf die gekrümmte Linie des Bandquerschnittes als optischer Axe.

Da das Chordaband in der Längsrichtung an allen radialen Durchschnitten positiv in Bezug auf die Längsrichtung wirkt, so ist dasselbe als optisch zweiaxig zu betrachten, wobei die längste Axe, im Sinne von Nägeli und Schwendener, in die Längsrichtung, die kürzeste in die dorso-ventrale Richtung fallen muss. Die eigentliche Chordagallerte verhält sich am Querschnitte ähnlich wie bei den Petromyzonten, doch mit dem Unterschiede, dass die radiären Züge der Membranen der Chordazellen nicht einfach vom Mittelpunkte ausgehen, sondern einerseits von den beiden Flächen des Chordabandes, anderseits von den Rändern desselben, von welchen die Membranen der Chordazellen fächerförmig ausstrahlen. Es geht also der Hauptzug der Zellmembranen in dorsoventraler Richtung, und erst an den Rändern des Chordabandes stellt sich eine ausgesprochen radiäre Anordnung ein.

Ebenso wenig als G. Retzius bei *Acipenser sturio* konnte ich bei *A. ruthenus* eine fibrilläre Structur der Membranen der Chordazellen, wie sie den Petromyzonten zukommt, auffinden. Die Doppelbrechung der Membranen ist trotzdem eine ähnliche, wie bei den Petromyzonten. Bei *Acipenser* kommt man für die Membranen der Chordazellen mit der Annahme aus, dass sie optisch einaxig negativ sind, mit senkrecht zur Membran orientirter optischer Axe. Die Zellen des Chordabandes sind stark in axialer Richtung verlängert, ihre Membranen relativ dick, die Hohlräume der Zellen sehr eng; es ist daher begreiflich, dass das Chordaband in älterer Zeit öfter als faseriges Gewebe beschrieben wurde. An den stark verlängerten Zellen des Chordabandes lässt sich an mit Congo gefärbten Präparaten eine zarte longitudinale Streifung der Membranen wahrnehmen.

Das Chordaepithel zeigt bei *Acipenser r.* eine dicht gedrängte Lage cylindrischer Zellen von etwa 20 μ Höhe, welche gegen die Faserscheide einen feinen cuticularen Saum zeigen; eine Elastica interna lässt sich jedoch nicht unterscheiden, man müsste denn diesen Saum dafür erklären. Nach Lvoff soll die Chordagallerte von *Acipenser huso* und *A. ruthenus* Luft enthalten und, unter Wasser präparirt, Gas entwickeln. Ich konnte bei dem mir vorliegenden Exemplare dies ebenso wenig bestätigen, als die weitere Angabe des genannten Autors, dass die Chorda von *A. ruthenus* sich in quere Scheiben spalten lasse. Letzteres ist wegen der Existenz des Chordabandes wohl nur auf gewaltsame Weise möglich.

Grosse Schwierigkeiten bereitet die Entwirrung des Baues der Faserscheide. Ihre bedeutende Dicke (1 *mm*) gestattet nicht, den Faserverlauf in der Weise festzustellen, wie dies bei den Petromyzonten möglich war. Es gelingt verhältnissmässig leicht, die Chordascheide schon am frischen Objecte zu isoliren, noch leichter nach mehrtägiger Maceration in Wasser. Bei letzterem Verfahren fällt die starke Quellung in Wasser auf, die noch bedeutender zu sein scheint als die Quellung der Faserscheide der Petromyzonten. Wegen der bedeutenden Dicke und der — abgesehen von Resten der Elastica — leichten Isolirbarkeit der Scheide schien es von Interesse, zu untersuchen, ob die Faserscheide leimgebendes Gewebe ist. Es wurden grössere Stücke

der Scheide mit Controle der Lupe und des Mikroskopes vollständig bis auf Reste der Elastica isolirt, dann mehrere Tage in Wasser ausgewaschen und durchgeknetet, bis das Waschwasser keine Eiweissreaction mehr gab. Die Scheide war ursprünglich längs der ventralen Seite, wo die Aorta anlag, mit Blut stark infiltrirt. Die in Filtrirpapier abgepressten Stücke wogen feucht 3·2 *g*. Sie wurden mit 6 cm^3 Wasser in ein Glasrohr eingeschmolzen und nun drei Stunden bis auf 110° erhitzt. Die Scheidenstücke hatten sich gelöst bis auf einen spärlichen Rest, der sich bei nachträglicher Untersuchung als aus Stücken der Elastica, elastischen Fasern und Papierfasern bestehend, ergab.

Die Flüssigkeit hatte sich in zwei Schichten gesondert, eine schwach lichtbrechende höhere und eine stark lichtbrechende niedrigere, die am Boden des Rohres stand. Bei Abkühlung auf 14° C. erstarrte die stark lichtbrechende Flüssigkeit nach $^3/_4$ Stunden zu einer festen, im auffallenden Lichte etwas trüben, im durchfallenden Lichte fast durchsichtigen Gallerte. Es wurde nun das Rohr umgedreht und der noch flüssige Theil weiter bei 14° durch 24 Stunden belassen, worauf derselbe zu einer zitternden Gallerte erstarrt war. Die zitternde Gallerte löste sich schon bei einer Temperatur von 19° C., die feste bei circa 24° C.

Nach abermaligem Erstarren wurde die Röhre geöffnet und beide Gallerten, nach Lösung derselben in warmem Wasser, für sich untersucht. Beide gaben die Reactionen einer reinen Glutinlösung, keine Eiweissreaction mit Salpetersäure, starke Fällung mit Tannin, starke Trübung mit Sublimat und mit Alkohol, keine Fällung mit Alaun, auch nicht mit Eisenchlorid oder mit Bleiacetat. Chondromukoid erscheint demnach ausgeschlossen.

Mit Essigsäure und Ferrocyankalium erschien erst eine deutliche Trübung, die aber im Überschusse von Ferrocyankalium sich sofort löste. Mit Millon's Reagens gekocht trat Rosafärbung auf; letztere Reactionen zeigen bekanntlich auch reine Glutinlösungen. Es ist demnach kein Zweifel, dass die Faserscheide von *Acipenser* geradeso aus Collagen besteht, wie jene von *Petromyzon*; allerdings ist dieses Collagen wohl nicht identisch mit jenem des Bindegewebes der höheren Thiere, wofür insbesondere

der Umstand spricht, dass die Chordascheide in reinem Wasser sehr stark quillt, was bekanntlich Sehnengewebe der höheren Thiere nicht thut. In dieser Beziehung erinnert die Chordascheide an die Cornea; sie zeigt aber in ihrer Lösung durchaus keine sogenannten Chondrinreactionen, wie die letztere.

Die histologische Untersuchung der frischen Faserscheide ergab das Vorhandensein fein fibrillirter Bündel, welche in Essigsäure und Kalilauge stark aufquollen. Zellen oder Zellkerne konnten nicht nachgewiesen werden. Die Fibrillenbündel sind in den äusseren Schichten etwa 9—10 μ dick, durch Spalträume streckenweise getrennt.

Was nun die Anordnung der Bündel betrifft, so ist ohne weiters an der frisch präparirten, von den knorpeligen Bogenstücken befreiten und etwas in die Länge gedehnten Scheide zu erkennen, dass sie an der Aussenseite vier deutliche Nähte hat, wie die Scheide von *Petromyzon*.

Mit der Lupe lässt sich wahrnehmen, dass der Verlauf der Fasern in der äusseren Schichte ganz ähnlich ist, wie bei *Petromyzon*. Die Fasern verlaufen in zwei Wellenbiegungen, deren Concavität in der Dorsal- und Ventralnaht rostralwärts, in den Seitennähten dagegen caudalwärts gerichtet ist. Die beiden Seitennähte liegen der Ventralnaht noch näher als dies bei *Petromyzon* der Fall ist. Am ungedehnten Rohre sind die Nähte sehr undeutlich, und der Verlauf der Fasern in der äusseren Schicht erscheint fast circulär mit kaum wahrnehmbaren Wellenbiegungen.

An einem aufgeschlitzten Stücke der Chordascheide der Rumpfregion, das bei der Präparation kaum merklich in die Länge gedehnt worden war, erhielt ich folgende Masse: Umfang der Chordascheide 16·6 *mm*, Distanz der Seitennähte von der Ventralnaht 1·7 *mm*, Distanz der Seitennähte von der Dorsalnaht 6·6 *mm*.

Im Schwanzende kehrt sich die Faserrichtung um, so dass nun die Concavität der Wellenbiegungen in den Hauptnähten caudalwärts, in den Seitennähten dagegen rostralwärts gerichtet ist. Etwa 10 *cm* vor dem Schwanzende stellt sich dann noch eine weitere Veränderung ein: die Seitennähte verschwinden ganz, indem sie mit der Ventralnaht zusammenfliessen. Es ist dann

nur mehr im Umfange des Rohres eine einzige complette Wellenbiegung vorhanden, welche ihre Concavität in der Dorsalnaht caudalwärts, in der Ventralnaht dagegen rostralwärts wendet. Dieses Verhalten am Schwanzende ist eigenthümlich und verschieden von jenem bei *Petromyzon*.

Die Nahtlinien an der Aussenfläche der Chordascheide hat bereits J. F. Meckel (Vergl. Anat., II. Theil, I. Abth., 1824) gesehen und sie als vier Reihen Streifen, die sich nach hinten spitzwinklig vereinigen, an der in die Länge gedehnten Chordascheide beschrieben. Meckel macht auch bereits darauf aufmerksam, dass sich die Chordascheide auf das Dreifache in die Länge dehnen lässt, was ich bestätigen kann und was wiederum in Übereinstimmung ist mit den Erfahrungen an der Chordascheide von *Petromyzon*.

Grosse Mühe machte die Feststellung der Existenz einer die äussere Schichte im Faserverlauf überkreuzenden mittleren Schichte. Am frischen Präparat war von einer solchen Schichte nichts zu sehen; ebenso wenig nach der Quellung in Wasser. Nach Behandlung der Präpararte mit 70% Alkohol gelang es, bei geeigneter Beleuchtung und mit etwa zehnmaliger Lupenvergrösserung, sowie bei stärkerer Vergrösserung unter dem Mikroskope wahrzunehmen, dass unter der äusseren, etwa 0·3 *mm* dicken Schichte Faserlagen vorkommen, welche sich mit jenen der äusseren Schicht überkreuzen.

Betrachtet man die von den Chordazellen völlig befreite aufgeschlitzte Scheide von innen, so sieht man eine ziemlich glatte Fläche mit querlaufenden Fältchen, es ist aber nicht möglich, eine deutliche Faserung an der Innenfläche wahrzunehmen.

Untersucht man Querschnitte und radiale Längsschnitte, so sieht man keine deutlich getrennten Schichten; doch ist nach dem oben Bemerkten nicht zu zweifeln, dass im Ganzen der Aufbau der Faserscheide grosse Ähnlichkeit mit jenem von *Petromyzon* hat. Die Quer- und Längsschnitte ergeben aber Befunde, welche abweichend von jenen bei *Petromyzon* sind. Für diesen Zweck wurden mit Vortheil Wirbelsäulenstücke verwendet, welche in zehnprocentiger Formalinlösung gehärtet waren. Diese Härtung hat den Vortheil, dass die Chordascheide

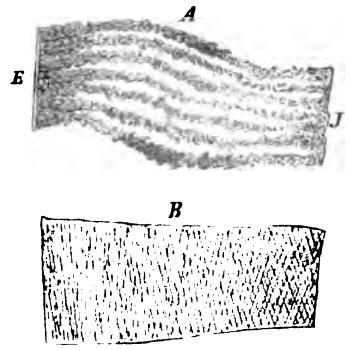
bei sehr guter Erhaltung der Faserung weder merklich quillt, noch schrumpft, während in Alkohol merkliche Schrumpfung eintritt.

An den Querschnitten erkennt man eine Zeichnung, welche beiläufig dem Schema entspricht, welches H. Klaatsch[1] von der Chordascheide des hypothetischen Urfisches gibt. Schräg sich überkreuzende Fasersysteme lassen sich durch den grössten Theil der Dicke des Querschnittes verfolgen, nur an der äusseren Oberfläche wird der Faserverlauf mehr circulär. Dass es sich hier nicht um Trugbilder handelt, lässt sich durch die Untersuchung mit dem Polarisationsapparate und durch Betrachtung dünner Querschnitte bei starker Vergrösserung feststellen. Anderseits ist aber mit Rücksicht auf die vorhandenen Nähte und die, wie bei den Cyclostomen, vorkommenden Überkreuzungen der Fasern in aufeinander folgenden Schichten des cylindrischen Rohres nicht daran zu denken, dass die Guillochezeichnung des Querschnittes im Sinne von Klaatsch auf zwei sich senkrecht durchkreuzende spiralige Fasersysteme zurückzuführen sei. Der Bau der Faserscheide ist jedenfalls ein anderer.

An radialen Längsschnitten erkennt man in der Dicke der Faserscheide drei Schichten, welche aber ohne scharfe Grenze in einander übergehen. Die Faserbündel erscheinen schräg oder quer durchschnitten; bei der Untersuchung im polarisirten Lichte sieht man bei diagonaler Stellung des Längsschnittes die mittlere Schichte meistens in entgegengesetzter Färbung, wie die beiden Grenzschichten; doch gehen die Färbungen ohne scharfe Grenze in einander über. Bei Untersuchung mit mittlerer Vergrösserung sieht man die Bündeldurchschnitte in Gürteln geordnet, welche in S-förmiger Krümmung quer vom inneren zum äusseren Rande des Scheidendurchschnittes ziehen. Versucht man einen etwas dickeren (etwa 0·5 *mm*) Längsschnitt mit Nadeln zu zerzupfen, so gelingt es, dieser Gürtelzeichnung entsprechende, ziemlich glatt sich abspaltende Plättchen zu isoliren, die nun von der Fläche — also einem Stück Querschnitt der Scheide entsprechend — betrachtet sich

[1] Beiträge zur vergleichenden Anatomie der Wirbelsäule. I. Über den Urzustand der Fischwirbelsäule. Morphol. Jahrb., Bd. XIX, 1892, S. 675.

überkreuzende, jedoch nicht in derselben Ebene liegende Fäserchen zeigen, deren Kreuzungswinkel von aussen nach innen grösser wird und im Maximum etwa 60° beträgt. Versucht man, ganze Scheidenstücke zu zerspalten oder zu zerfasern, so gelingt es dagegen niemals, quer durchgehende Blätter oder Lamellen parallel der Oberfläche glatt loszulösen; der Zusammenhang der Theile erscheint vielmehr nach allen Richtungen ein so inniger, dass es nur gelingt auf kurze Strecken Faserbündel herauszureissen. Der Umstand aber, dass man von radialen Längsschnitten quere Plättchen abspalten kann mit gekreuzter Fasersichtung, führt, im Zusammenhange mit den über die Faserkreuzung in der Cylinderfläche des Rohres ermittelten Thatsachen zu folgender Vorstellung:



A. Stück eines radialen Längsschnittes durch die Chordascheide von *Acipenser*, *E* Elastica (externa), *I* Innere Fläche. *B.* Eine Lamelle, einem der sieben Gürtel des Längsschnittes entsprechend, losgelöst und auf die Fläche gelegt. Vergr. circa 30.

Die Faserscheide von *Acipenser* ist aus Lamellen mit gekreuzten Fasern aufgebaut. Die Lamellen laufen aber nicht parallel der Oberfläche des Rohres, auch nicht parallel dem Querschnitte des Rohres, sondern sind selbst in sehr complicirter Weise gekrümmt. Sie zeigen im äusseren Theile des Rohres die Wellenbiegungen der äusseren Faserschicht, nehmen dann gegen die mittlere Faserschicht eine entgegengesetzte Krümmung an, indem an Stelle der Erhebungen der Fläche Vertiefungen und umgekehrt auftreten, und verflachen sich endlich gegen die innere Oberfläche der Scheide. Diese Vorstellung scheint zu genügen, um die verschiedenen Structurbilder erklärend zu vereinigen, und sie macht es auch begreiflich, dass der Zusammenhalt der Scheide nach allen Richtungen ein sehr fester ist und eine Isolirung der Lamellen im Ganzen nicht möglich ist. Das Vorkommen von reinen Radiärfasern muss ich mit Lvoff in Abrede stellen.

Eine genauere Überlegung ergibt bezüglich der Krümmung der Lamellenfläche Folgendes: Die Fläche ist in der Haupt-

sache ein transversal gestellter Ring, besitzt aber acht Gipfel, von welchen je zwei und zwei in den vier Radien liegen, die durch die Nähte gehen. Die Gipfel sind sowohl in den Radien, als im Umkreis der Fläche abwechselnd caudalwärts und rostralwärts erhoben, es fällt daher die Fläche zwischen zwei Gipfeln eines Radius sehr steil ab, und zwar in zwei aufeinander folgenden Radien in entgegengesetzter Richtung, weniger steil zwischen zwei Gipfeln des Umkreises, am wenigsten zwischen den Gipfeln der Dorsalnaht und jenen der Seitennähte. Im Umkreise erscheint die Fläche abwechselnd in entgegengesetzter Richtung windschief verbogen. Gegen die innere Peripherie des Ringes geht die Fläche allmälig in eine fast transversal laufende Ebene über.

Als ich mir diese Fläche in Modellirwachs darzustellen suchte, fiel mir auf, dass auf der verhältnissmässig kurzen Strecke zwischen Ventralnaht und Seitennaht eine charakteristische Änderung der S-förmigen Biegungen, welche die Lamellengürtel an radialen Längschnitten zeigen, sich nachweisen lassen müsste. Vor allem musste in radialen Längsschnitten durch die Nähte die S-förmige Biegung eine sehr scharfe sein. Ferner musste auf der kurzen Strecke von circa 1·7 *mm* des Chordaumfanges, von der Ventralnaht bis zur Seitennaht, die scharf S-förmige Krümmung der Lamellen sich abflachen und dann in ihr Spiegelbild verkehren. In der That konnte an einer Serie von fünf etwa 0·3—0·5 *mm* dicken, aus freier Hand gefertigten, radialen Längsschnitten, von welchen der erste durch die Ventralnaht, der letzte durch die Seitennaht ging, die erschlossene Umkehrung der Lamellenkrümmung in allen wesentlichen Einzelnheiten deutlich wahrgenommen werden. Damit erscheint die aus den früher angeführten Beobachtungen abgeleitete Structur der Faserscheide als thatsächlich vorhanden nachgewiesen.

Es frägt sich nun, wie diese Structur der Chordascheide des *Acipenser* mit jener der Cyclostomen zusammenhängt.

Die einfachsten Verhältnisse zeigt *Myxine*. Hier sind drei Faserschichten vorhanden, welche deutlich von einander gesondert sind, und in welchen sämmtliche Faserbündel der Oberfläche des cylindrischen Rohres parallel laufen, unbeschadet

der sich überkreuzenden Wellenbiegungen, welche die in reinen Cylindermänteln verlaufenden Faserbündel in den aufeinanderfolgenden Schichten beschreiben.

Sucht man die Chordascheide von *Myxine* an radialen Längsschnitten quer zu zerfasern, so gelingt dies nur parallel den Faserbündeln in den einzelnen Schichten; man kann aber keine durch die ganze Dicke der Scheide durchgehenden Blätter der Quere nach abspalten.

Bei *Acipenser* ist die Schichtenbildung aber weit complicirter. Zu den in übereinandergeschichteten Cylindermänteln sich überkreuzenden Faserungen ist ein zweites System von Überkreuzungen hinzugetreten, indem die Faserbündel in aufeinanderfolgenden Querschnittebenen nach entgegengesetzten Richtungen aus den Tangentialebenen des Rohres in, dasselbe schräg durchschneidende Ebenen abbiegen. Dadurch wird die bei *Myxine* deutliche Sonderung von, Cylindermänteln entsprechenden Schichten aufgehoben, ohne dass jedoch der ursprüngliche Aufbau gänzlich verwischt würde. Als neu tritt eine an den ursprünglichen Bündelaufbau bei *Myxine* sich anschliessende Bildung von Lamellen auf, deren Verlauf ein annähernd transversaler ist, aber mit äusserst complicirter Flächenkrümmung. In der äussersten, unmittelbar unter der Elastica externa gelegenen Schichte sind die ursprünglichen Verhältnisse noch ziemlich rein erhalten, weil dort der Verlauf der Faserbündel auch bei *Acipenser* ein fast rein tangentialer ist.

Petromyzon hält ungefähr die Mitte zwischen *Acipenser* und *Myxine*. Die Schichten sind nicht mehr so scharf gesondert wie bei *Myxine*, doch finden sich anderseits auch noch keine deutlichen Schrägfaserungen und Lamellenbildungen, wie bei *Acipenser*.

Was nun schliesslich den Bau der von Leydig entdeckten Elastica (externa) anbelangt, so habe ich dem bereits Bekannten nur wenig hinzuzufügen. Die Elastica ist im Rumpftheile 5 μ dick, und es gelang nicht, an derselben, wie bei *Petromyzon*, eine Zusammensetzung aus zwei Lamellen nachzuweisen. An ihrer Innenseite zeigt die Elastica, wie bei den Cyclostomen, eine deutliche Zusammensetzung aus spindelförmigen, dicht aneinandergefügten, faserförmigen Elementen, die besonders

deutlich an durch Kochen isolirten und mit Fuchsin gefärbten Membranstücken hervortreten. Diesen faserförmigen Elementen entsprechend lässt sich die Membran dann leicht spalten.

Die Fasern verlaufen parallel den Faserbündeln der äussersten Schicht der Faserscheide, und an Längsschnitten erscheint daher die Innenseite der Elastica, wie bei *Petromyzon*, anscheinend fein gezähnt. Die Elastica von *Acipenser* stimmt also im Bau mit jener Lamelle der Elastica von *Petromyzon* überein, welche als Cuticula chordae im Sinne Hasse's zu betrachten ist. Die Elastica ist ferner von zahlreichen runden Löchern von wechselndem Durchmesser (3—15 μ) durchbohrt. An der Aussenseite der Elastica haften ziemlich fest die Ursprünge elastischer Fasern, welche dem skeletogenen Gewebe angehören und einen vorwiegend longitudinalen Verlauf haben. Wie bei *Petromyzon* lässt sich die Elastica von der Faserscheide nur theilweise durch Schaben entfernen; ihre Reste bedingen wohl hauptsächlich, dass in Wasser gelegte Stücke der aufgeschnittenen Chordascheide sich nach aussen in der Längsrichtung umrollen. Ausser der Elastica kommt elastisches Gewebe in den äussersten Schichten der Faserscheide in Form von kurzen dünnen Fasern zwischen den Bindegewebsbündeln vor; doch sind diese Elemente viel zarter als die analogen, welche bei *Petromyzon marinus* sich finden. In den inneren Schichten der Faserscheide konnte ich keine elastischen Elemente entdecken.

Bezüglich der Literatur über die Chorda der Ganoiden kann ich auf die V. Abhandlung von C. Hasse über die Entwicklung der Wirbelsäule (Zeitschrift für wissenschaftl. Zoologie, LVII. Bd., 1893, S. 76) verweisen.

Zur vergleichenden Anatomie des Diaphragma pelvis

von

Dr. **Josef Lartschneider,**

emerit. Assistent des anatomischen Institutes der k. k. Universität in Wien.

Aus dem Institute des Herrn Hofrathes Prof. C. Toldt.

(Mit 4 Tafeln.)

Meine über den M. levator ani angestellten vergleichend-anatomischen Untersuchungen[1] haben ergeben, dass sich derselbe aus einem innigen gegenseitigen Anschlusse zweier getrennt-paariger Schwanzbeugemuskeln der kurz- und langschwänzigen Affen und des Hundes, nämlich der Mm. pubo-coccygeus und ilio-coccygeus herausgebildet hat. Demnach kann man noch am M. levator ani des Menschen zwei Portionen unterscheiden, eine Portio pubica (M. pubo-coccygeus) und eine Portio iliaca (M. ilio-coccygeus).

Es musste demnach die Frage interessiren, wie sich die übrigen Säugethierordnungen diesen Thatsachen gegenüber verhalten, wie weit in der Säugethierreihe das Vorkommen eines M. pubo-coccygeus und ilio-coccygeus zurückreicht und ob sich vielleicht der M. levator ani des Menschen auf ein Stadium zurückführen lässt, von welchem man unter möglichster Berücksichtigung des teleologischen und phylogenetischen Momentes die den einzelnen Säugethierordnungen zukommenden anatomischen Verhältnisse der Muskeln des Beckenausganges ableiten könnte.

[1] Dr. Jos. Lartschneider: »Die Steissbeinmuskeln des Menschen und ihre Beziehungen zum M. levator ani und zur Beckenfascie.« Denkschriften der mathem.-naturw. Classe der kais. Akademie der Wissensch., Bd. LXII, S. 96.

Durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Hofrathes Toldt und der Herren Professoren Zuckerkandl und Hochstetter war ich in der Lage, meine diesbezüglichen Untersuchungen beinahe auf alle Säugethierordnungen ausdehnen zu können.

Herr Hofrath Steindachner, Director des k. und k. naturhistorischen Hofmuseums in Wien, hat mir ein Schnabelthier *(Echidna hystrix)*, und Herr Prof. Struska, Vorstand der anatomischen Anstalt am k. k. Thierarznei-Institute in Wien, ein Reh und zwei Pferde zur Untersuchung überlassen.

Den genannten Herren erlaube ich mir an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen!

Bei dem grossen Umfange des untersuchten Materiales konnte ich mich bei der Beschreibung nicht in einzelne feinere Details einlassen, ohne Gefahr zu laufen, den leitenden Faden zu verlieren. Es mögen deshalb die Abbildungen, welche mein Bruder, Karl Lartschneider, in bereitwilliger und gewissenhafter Weise nach meinen Präparaten ausgeführt hat, dasjenige ergänzen, was vielleicht im Texte vermisst wird.

Die angestellten Untersuchungen haben mich bald zur Überzeugung geführt, dass die Anatomie der Beckenmuskeln jeder einzelnen Säugethierordnung ein für sich abgeschlossenes Ganzes bildet, und dass gewisse, einer einzelnen Art zukommende Eigenthümlichkeiten in der Anordnung und Ausbildung der Beckenmuskeln auch bei allen anderen Arten derselben Säugethierordnung nachzuweisen sind. Abweichungen von dieser Regel sind, wie später gezeigt wird, auf eine hochgradige Rückbildung des Schwanztheiles der Wirbelsäule zurückzuführen, wie man sie bei einzelnen Arten z. B. innerhalb der Edentaten und Primaten findet.

Ausserdem hat sich bald herausgestellt, dass sich der M. pubococcygeus und ilio-coccygeus (Portio pubica und Portio iliaca des M. levator ani des Menschen) immer mehr von einander entfernen, je weiter man in der Säugethierreihe zurückgreift. Es zerfällt demgemäss diese Abhandlung in zwei Abschnitte: I. in die Stammesgeschichte der Portio pubica (M. pubo-coccygeus) und II. in die Stammes-

geschichte der Portio iliaca (M. ilio-coccygeus) des M. levator ani des Menschen.[1]

I. Die Portio pubica des M. levator ani (M. pubo-coccygeus).

Zunächst muss auf das Verhalten des grossen Hautmuskels (M. cutaneus maximus) etwas näher eingegangen werden. Derselbe bildet beim Kaninchen einen grossen muskulösen Sack, welcher, unmittelbar unter der Haut gelegen, beinahe den ganzen Körper umkleidet. Die Faserbündel dieses muskulösen Sackes ziehen im Bereiche der caudalen Körperhälfte von der Lenden- und Bauchgegend über die beiden Gesässbacken an die Mittellinie der dorsalen Fläche des Schwanzes, wo sie sich, beinahe ganz bis zur Schwanzspitze hinaus, inseriren (Fig. I, M. c. m.).

Die Afteröffnung des Kaninchens (Fig. I, A.) liegt nicht im Niveau des Beckenausganges, sondern viel weiter caudal, an der ventralen Fläche des Schwanzes, so dass man auch beim ausgewachsenen Kaninchen von einem »Schwanzdarm« sprechen könnte (Fig. I).

Um den After und an der Schamgegend bildet der M. cutaneus maximus unmittelbar unter der Haut ein dichtes Netz von Faserbündeln, welche vielfach an der Haut selbst entspringen und in ihrer Gesammtheit beiderseits an den Seitenrand des Schwanzes hinziehen, um eben an die dorsale Fläche des Schwanzes zu gelangen.

Nach Abtragung dieser oberflächlichen Schichte des M. cutaneus maximus ist ohneweiters zu beobachten, wie sich beiderseits, ebenfalls am lateralen Rande der dorsalen Fläche des Schwanzes, vom grossen Hautmuskel ein gut 1 *cm* breiter, ziemlich starker, bandförmiger Muskel ablöst und an der lateralen Wand des Mastdarmes vorbei eine ventrale Verlaufsrichtung einschlägt, um sich am Corpus cavernosum penis, beinahe ganz bis zur Spitze des Penis hinaus, anzusetzen (Fig. I, M. p. c.). Es ist dieser bandförmige, vom M. cutaneus maximus abgehende Muskel der M. pubo-coccygeus des Kaninchens (Fig. I,

[1] Die Namen der von mir untersuchten Thierarten sind auf den betreffenden Seiten in der Fussnote angegeben.

M. p. c.). Von den corpora cavernosa penis ziehen Faserbündel, sich fächerförmig ausbreitend, an den Schambogen und heften sich dort am Knochen an (Fig. I, M. i. cav., M. b. cav.). Auf diesem Wege überdecken sie den Bulbus urethrae und die Wurzeln der Corpora cavernosa penis und bilden somit einen M. bulbo-cavernosus und ischio-cavernosus (Fig. I, M. b. cav., M. i. cav.).

Ausserdem ziehen von den Corpora cavernosa penis zahlreiche Faserbündel schlingenartig um den dorsal gelegenen Mastdarm herum und bilden somit einen Theil des M. sphincter ani externus (Fig. I, M. sph.).

Der M. sphincter ani externus des Kaninchens ist ein etwa 3 *cm* langer, aus quergestreiften Elementen bestehender Muskelschlauch (Fig. I, M. sph.), dessen craniales Ende in die Beckenhöhle bis unmittelbar an den Abgang des Afterschweifbandes (Fig. II, A. Schw.) von der dorsalen Mastdarmwand hineinragt. Von da erstreckt sich der schlauchförmige M. sphincter ani externus bis an die Afteröffnung (Fig. I, A.) und muss somit sammt dem von ihm umschlossenen Mastdarm durch jenen Spalt durchtreten, welcher beiderseits von dem vorhin beschriebenen M. pubo-coccygeus begrenzt wird (Fig. I).

Beim Kaninchen sind demnach der M. pubo-coccygeus, sphincter ani externus, bulbo-cavernosus und ischio-cavernosus zum Theil durch die oberflächliche Schichte des M. cutaneus maximus, zum Theil durch directe gegenseitige Verschmelzung oder vermittelst ihres Ansatzes an die äusseren Geschlechtswerkzeuge vielfach unter einander verbunden und erweisen sich überdies als Theile des M. cutaneus maximus (Fig. I).

Die Präparation der Beckenmuskeln des Kaninchens von der Beckenhöhle aus ergibt, dass dem Kaninchen ein »Beckenboden« fehlt und dass dem Mastdarm während seines ganzen Verlaufes durch die Beckenhöhle beiderseits der M. obturator internus unmittelbar anliegt (Fig. II).

Beim Schnabelthier *(Echidna hystrix)* ist die Cloakenöffnung gleichsam in eine Lücke des M. cutaneus maximus eingefügt, um welche die Faserbündel desselben auseinanderweichen und dadurch einen M. sphincter für die Cloakenöffnung bilden.

Bei jenen Thieren also, bei welchen sich der grosse Hautmuskel (M. cutaneus maximus) noch als ein muskulöser Sack über den ganzen Rumpf erstreckt und mit seinen caudalen Partien an der dorsalen Fläche des Schwanzes beinahe ganz bis zur Schwanzspitze hinausreicht, tritt er am Beckenausgange zum Ende des Verdauungstractes und zu den äusseren Geschlechtswerkzeugen in eine nähere Beziehung, und zwar in ähnlicher Weise, wie dies ja auch im Bereiche des Gesichtes zum Beginne des Verdauungstractes der Fall ist.

Bald aber beginnt der grosse Hautmuskel von Säugethierordnung zu Säugethierordnung sich immer mehr aus dem Bereiche der caudalen Körperhälfte gegen den Kopf hin zurückzuziehen, bis er endlich beim Menschen nur mehr als ein spärlicher Überrest im Platysma und in den Hautmuskeln des Gesichtes zu finden ist.

Jene Partien aber, welche er einstens an das Ende des Verdauungstractes und an die äusseren Geschlechtswerkzeuge entsendet hatte, sind jetzt, nach dem Schwunde seiner Hauptmasse, als scheinbar ihm ganz fremde und selbstständige Muskeln am Beckenausgange zurückgeblieben. Es sind dies die Portio pubica des M. Levator ani (= M. pubococcygeus), der M. sphincter ani externus, bulbo-cavernosus und ischio-cavernosus.

Nachdem sich einmal die zum Ende des Verdauungstractes und zu den äusseren Geschlechtswerkzeugen hinziehenden Portionen des M. cutaneus maximus gleichsam als ein selbstständiger, am Beckenausgange gelegener Muskelcomplex losgetrennt haben, sind in dem topographischen und morphologischen Verhalten der Beckenmuskeln von Säugethierordnung zu Säugethierordnung fortschreitende Umgestaltungen und Umordnungen zu bemerken, welche sich in vielen Fällen schon nach kurzer Überlegung ungezwungen als Anpassungsbestrebungen an veränderte mechanische Verhältnisse und äussere Einflüsse darstellen.

Beim Kaninchen setzt sich, wie schon erwähnt, ein als M. pubo-coccygeus vom M. cutaneus maximus abgehender Muskelstreifen mit seinem ventralen Ende beiderseits an die Corpora cavernosa penis an (Fig. I).

Bei den kurzschwänzigen Edentaten[1] ist derselbe Muskel mit seinem ventralen Ende vom Penis auf die knöcherne Umrandung des Beckenausganges, im Bereiche der absteigenden Schambeinäste hinaufgerückt (Fig. III und IV M. p. c., Faulthier). Bei den langschwänzigen Edentaten zieht der M. pubo-coccygeus bereits vom Beckenausgange her in die Beckenhöhle hinein.

Auf Fig. V (M. p. c.) ist der M. pubo-coccygeus vom Ameisenbär *(Myrmecophaga tamandua)* ersichtlich. Derselbe kommt als breiter, mächtig entwickelter, bandförmiger Muskel von der Mittellinie der ventralen Fläche der ersten Schwanzwirbel (Fig. V, M. p. c.). Seine Faserbündel nehmen eine ventrale und craniale Verlaufsrichtung an und inseriren sich, da den Edentaten ein M. obturator internus gänzlich fehlt, beiderseits direct an die der Beckenhöhle zugewendete Fläche des Schambeinkörpers und des absteigenden Schambeinastes. Es stellt somit die Insertionslinie des M. pubo-coccygeus der langschwänzigen Edentaten eine Bogenlinie dar, welche in der Beckenhöhle beiderseits etwas lateral von der Symphysis ossium pubis (Fig. V, S. o. p.) vom Beckenausgange her aufsteigt bis etwa zur Höhe des cranialen Theiles der Umrandung des Foramen obturatum (Fig. V, F. o.). Von dort setzt sich die Insertionslinie des M. pubo-coccygeus mittelst eines starken Sehnenbogens (Fig. V, S.), welcher das Foramen obturatum überbrückt und sich an die der Beckenhöhle zugewendete Fläche des Sitzbeins anheftet, in dorsaler Richtung fort (Fig. V, M. p. c.). Dieser Sehnenbogen umfasst von unten her die Arteria und Vena obturatoria und den Nervus obturatorius beim Eintritte in den Canalis obturatorius und ist ein bei den verschiedenen Säugethierordnungen constant wiederkehrendes Gebilde; vielleicht ist dieser Sehnenbogen mit dem Arcus tendineus der Fascia pelvina des Menschen in eine Linie zu stellen.

[1] **Edentata:** *a)* Kurzschwänzige: Fam. Bradypoda: *Bradypus didactylus* (Faulthier), 2 Exemplare. *b)* Langschwänzige: Fam. Vermilinguia: *Myrmecophaga tamandua* (Ameisenbär).

Bei den Marsupialiern[1] (Fig. VI), Carnivoren[2] (Fig. VII[3]), Prosimiern[4] und den Primaten[5] (Fig. VIII) sieht man endlich den M. pubo-coccygeus droben an der Linea terminalis des Beckeneinganges, und zwar im Bereiche ihres ventralen Drittels entspringen. Demgemäss haben diese letztgenannten Säugethierordnungen beiderseits eine Fossa ischio-rectalis (Fig. VII), während eine solche dem Kaninchen (Fig. I), den Monotrematen[6] und den Edentaten (Fig. III, IV und V) vollständig fehlt.

In dem Masse, als nun bei einzelnen Primaten der Schwanztheil der Wirbelsäule rudimentär wird (z. B. *Macaccus maurus*, Fig. VIII, *Cynocephalus Mormon*, *Troglodytes niger*), rückt der M. pubo-coccygeus mit seiner Insertion von der Linea terminalis wieder an der Seitenwand des kleinen Beckens hinab (Descensus) (Fig. VIII, M. p. c.), eben auf demselben Wege, auf welchem er in die Beckenhöhle eingewandert war (Ascensus) (Fig, III, IV und V), bis er endlich mit seiner Insertion an jene Stelle gelangt, an welcher er sich beim Orang-Utan

---

[1] **Marsupialia:** Fam. Macropoda: *Macropus giganteus* (Riesenkänguru), 2 Exemplare; *Petrogale penicillata* (Felsenkänguru), 2 Exemplare; *Hypsiprymnus murinus* (Kängururatte).

[2] **Carnivora:** Fam. Ursidae: *Ursus caudivolvulus* (Wickelbär). Fam. Mustelidae: *Meles taxus* (Dachs), 2 Exemplare. Fam. Viverridae: *Herpestes ichneumon* (Pharaonsratte). Fam. Canidae: *Canis familiaris* (Haushund), 3 Exemplare; *Canis lupus* (Wolf). Fam. Felidae: *Felis domestica* (Hauskatze), 2 Exemplare; *Cynailurus jubata* (Jagdleopard).

[3] Vergleiche dazu l. c. S. 110—111 und Fig. VII und VIII (die Beckenmuskeln des Hundes).

[4] **Prosimiae:** Fam. Lemuridae: *Lemur Mongoz*. (In meiner letzten Arbeit über die Steissbeinmuskeln des Menschen hat sich leider der Fehler eingeschlichen, dass dort der *Lemur Mongoz* als *Resus nemestrinus* geführt wird.)

[5] **Primates:** *a)* Platyrrhini: Fam. Cebidae: *Cebus cirrifer* (schwarzer Rollaffe); *Cebus capucinus* (Kapuzineraffe). — *b)* Catarrhyni: Fam. Cynocephalidae: *Cynocephalus hamadryas* (Mantelpavian); *Cynocephalus Mormon* (Mandrill); *Papio sphinx* (Pavian). Fam. Cercopithecidae: *Cercopithecus sabäus* (grüne Meerkatze); *Cercopithecus callitrichus* (Meerkatze). Fam. Anthropomorphae: *Satyrus Orang* (Orang-Utan), 2 Exemplare; *Troglodytes niger* (Schimpanse).

[6] **Monotremata:** *Echidna hystrix* (Schnabelthier).

und beim Menschen als Portio pubica des M. Levator ani ansetzt.[1]

In analoger Weise hat sich aber auch das dorsale Ende des M. pubo-coccygeus, welches beim Kaninchen am Seitenrande der dorsalen Fläche des Schwanzes mit dem M. cutaneus maximus zusammenhängt (Fig. I, M. p. c.), von letzterem vollständig losgelöst, und ist bei den langschwänzigen Edentaten, Marsupialiern, Carnivoren, Prosimiern und Primaten beiderseits vom Seitenrande des Schwanzes auf die Mittellinie der ventralen Fläche desselben, im Bereiche der ersten Schwanzwirbel, hereingerückt (Fig. V, VI, VII und VIII).[2] Eine Zwischenstation des M. pubo-coccygeus auf diesem Wege vom Seitenrande des Schwanzes zur Mittellinie seiner ventralen Fläche trifft man bei *Echidna hystrix,* wo die Hauptmasse der Faserbündel des M. pubo-coccygeus nicht an der Mittellinie der ventralen Fläche des Schwanzes im Bereiche der ersten Schwanzwirbel entspringt, sondern sich lateral von der Mittellinie zwischen die Bündel der von der Beckenhöhle auf die ventrale Fläche des Schwanzes hinausziehenden Schwanzbeugemuskeln einsenkt, um sich dort an den Körpern der ersten Schwanzwirbel anzuheften.

Dementsprechend trifft man auch noch bei den höheren Säugethierordnungen ein Sehnenblatt, welches sich vom M. pubo-coccygeus bald nach seinem Ursprunge von der Mittellinie der ventralen Fläche der ersten Schwanzwirbel lateral abspaltet und zwischen den M. flexor caudae medialis und lateralis einsenkt, so dass jedem dieser beiden Schwanzbeugemuskeln bei seinem Übertritte aus der Beckenhöhle auf die ventrale Fläche des Schwanzes ein eigenes Fach angewiesen ist.[2]

Bei den Edentaten, Marsupialiern, Carnivoren, Prosimiern und den geschwänzten Primaten ist demnach der M. pubo-coccygeus ein getrennt-paarig angelegter Muskel, welcher beiderseits von der dorsalen Wand des knöchernen Beckens, d. i. von der Mittellinie der ventralen Fläche der

---

[1] L. c. S. 113, 116, 118, und Fig. IX und X (Beckenboden des Menschen), Fig. XI (Diaphragma pelvis des Schimpanse).

[2] L. c. S. 111, und Fig. VII und VIII (Beckenmuskeln des Hundes).

Schwanzwurzel entspringt und sich an der ventralen Wand des knöchernen Beckens, d. i. an der der Beckenhöhle zugewendeten Fläche der Schambeine ansetzt. Seine Contraction hat eine Ventralflexion der Schwanzwurzel zur Folge.

Zugleich ist bei diesen eben genannten Säugethierordnungen beiderseits der M. pubo-coccygeus durch einen breiten Spalt von dem aus dem M. sphincter ani externus, bulbocavernosus und ischio-cavernosus zusammengesetzten Muskelcomplexe getrennt (Fig. VII).[1]

Anders verhalten sich die Muskeln am Beckenausgange der Hufthiere (Fig. IX, Reh und Fig. X, Pferd[2]). Hier trifft man den M. sphincter ani externus als einen mächtigen, um das Ende des Mastdarms herumgelegten muskulösen Ring: ventral geht derselbe in den M. bulbo-cavernosus über, und in diese gemeinsame Muskelmasse ziehen an der Wurzel des Penis von beiden Seiten die Faserbündel des M. ischio-cavernosus hinein.

Am seitlichen Rande dieses Muskelcomplexes, im Bereiche des M. sphincter ani externus, entspringt beiderseits ein breiter bandförmiger Muskel (Fig. X, M. p. c. und M. sph.), und mittelst desselben ist das Ende des Darmtractes sammt den um dasselbe herumgruppirten Muskeln an die Seitenwand der Beckenhöhle angeheftet, indem sich dieser bandförmige Muskel an einer Linie ansetzt, welche sich beiderseits an der lateralen Wand des kleinen Beckens vom Ansatze des M. ischio-coccygeus (M. coccygeus) bis in die Gegend unter der Beckenöffnung des Canalis obturatorius hinzieht (Fig. IX und X, M. p. c.).

Dieser bandförmige Muskel der Hufthiere muss dem M. pubo-coccygeus der Edentaten, Marsupialier, Carnivoren, Prosimier und Primaten homolog gestellt werden, trotzdem er zum Schwanze, mit Ausnahme einiger oberflächlicher Faserbündel, welche in die Fascie des Schwanzes auslaufen, in keine Beziehung tritt und trotzdem seine Insertion an

---

[1] L. c. S. 111 und Fig. VIII (Beckenmuskeln des Hundes, M. sph.).

[2] **Artiodactyla** (Paarhufer): Fam. Cervidae: *Cervus capreolus* (Reh), *Rangifer tarandus* (Rennthier). Fam. Cavicornia: *Capra hircus* (Ziege), *Bos taurus* (Rind). — **Perissodactyla** (unpaarzehige Hufthiere): Fam. Solidungula: *Equus caballus* (Pferd), 2 Exemplare.

der lateralen Wand der Beckenhöhle weiter dorsal bis zum Ursprunge des M. coccygeus (ischio-coccygeus) zurückgerückt ist (Fig. IX und X, M. p. c. und M. c.).

Man darf wohl annehmen, dass diese Eigenthümlichkeiten im Verhalten des M. pubo-coccygeus bei den Hufthieren mit der Körpergrösse und der Ernährungsweise (Pflanzennahrung) zusammenhängt, welche Umstände wieder eine besondere Grösse und Schwere des gefüllten Mastdarms bedingen. Dementsprechend hat bei den Hufthieren der M. pubo-coccygeus seine ursprüngliche, vom M. cutaneus maximus herrührende Zusammengehörigkeit mit den um das Ende des Darmtractes und die äusseren Geschlechtswerkzeuge herumgelagerten Muskeln (M. sphincter ani externus, bulbo-cavernosus und ischio-cavernosus) nicht aufgegeben und ist zur Schwanzwurzel in keine Beziehung getreten, sondern functionirt als Aufhängemuskel des Mastdarmes, als M. levator ani im eigentlichsten Sinne des Wortes (Fig. X, M. p. c. und M. sph.).[1]

Und wiederum genügt eine einfache Überlegung, um sich davon zu überzeugen, dass der M. pubo-coccygeus nur dann in wirksamer Weise als Aufhängemuskel des Mastdarms functioniren kann, wenn seine Faserbündel eine möglichst senkrecht zum Ende des Mastdarms absteigende Verlaufsrichtung einschlagen. Das ist aber bei der aus der vierfüssigen Körperhaltung resultirenden starken Beckenneigung der Hufthiere nur dann möglich, wenn die Insertion des M. pubo-coccygeus an der lateralen Beckenwand möglichst weit in dorsaler Richtung zurückgeschoben wird.

Dementsprechend inserirt sich der M. pubo-coccygeus, welcher bei den Edentaten, Marsupialiern, Carnivoren, Prosimiern und Primaten sich beiderseits am Schambeine anheftet, bei den Hufthieren am Sitzbeine, so dass seine Insertion unmittelbar neben dem Ursprunge des M. coccygeus (ischio-coccygeus) gelegen ist (Fig. IX und X, M. p. c. und M. c.).

Während demnach bei den Hufthieren diejenigen Muskeln, welche sich einstens am Beckenausgange vom M. cutaneus maximus abgespalten haben, noch einen zusammen-

[1] Siehe S. 189 und 190, Erklärung zu Fig. IX und X.

hängenden und um das Ende des Darmtractes und die äusseren Geschlechtswerkzeuge herumgelagerten Muskelcomplex bilden, trennt sich bei den Edentaten, Marsupialiern, Carnivoren, Prosimiern und den geschwänzten Primaten beiderseits ein bandförmiger Muskelstreifen als M. pubo-coccygeus von diesem Muskelcomplexe los, wandert vom Beckenausgange her, entlang der lateralen Beckenwand in die Beckenhöhle ein, bis hinauf zur Linea terminalis des Beckeneinganges, tritt auch zum Schwanze in eine nähere Beziehung und functionirt als selbstständiger, paarig angelegter Beugemuskel der Schwanzwurzel.

So abseits demnach die innerhalb der einzelnen Säugethierordnungen sich ergebenden topographischen und morphologischen Verhältnisse des M. pubo-coccygeus von einander zu liegen scheinen, ebenso leicht lassen sich dieselben unter Berücksichtigung des phylogenetisch-teleologischen Momentes zu einer durch die ganze Säugethierreihe fortlaufenden Kette an- und hintereinanderfügen.

II. Die Portio iliaca des M. levator ani (M. ilio-coccygeus).

Während die Portio pubica des M. levator ani, ebenso wie der ihr analoge M. pubo-coccygeus der Säugethiere phylogenetisch als dem grossen Hautmuskel (M. cutaneus maximus) angehörig zu betrachten ist, so gehört die Portio iliaca des M. levator ani oder der ihr analoge M. ilio-coccygeus der Säugethiere phylogenetisch zu jener Gruppe von Skeletmuskeln, welche man an der ventralen Fläche des Schwanztheiles der Wirbelsäule bei den einzelnen Säugethieren trifft. Man kann von Säugethierordnung zu Säugethierordnung genau verfolgen, wie sich von der an der ventralen Fläche des caudalen Abschnittes der Wirbelsäule gelegenen Gruppe von Wirbelsäulemuskeln allmälig beiderseits eine Partie als M. ilio-coccygeus abspaltet, um sich endlich, nach dem hochgradigen Schwunde der Schwanzwirbelsäule, bei den anthropoiden Affen und dem Menschen als selbständige Portio iliaca des M. levator ani zwischen dem M. ischio-coccygeus und die Portio pubica des M. levator ani im knöchernen Rahmen des Beckenausganges einzufügen.

Bei den Hufthieren (Fig. IX und X) findet man an der ventralen Fläche des Kreuzbeines und des Schwanztheiles der Wirbelsäule mächtig entwickelte Skeletmuskeln, welche die Ventralflexion des Schwanzes zur Aufgabe haben. Je nach der Ausbildung des Schwanzes ergeben sich auch innerhalb der Hufthiere vielfache Verschiedenheiten in der Stärke und Differenzirung der Schwanzbeugemuskeln. So besitzt z. B. das Reh (Fig. IX, M. fl. c.) an seinem kurzen Schwanze beiderseits einen Schwanzbeugemuskel, welcher mit seinem cranialen Ende nur bis zum letzten Kreuzwirbel hinaufreicht. Beim Pferd (Fig. X, M. fl. c. l. und M. fl. c. m.) hingegen trifft man beiderseits schon zwei mächtig entwickelte Schwanzbeugemuskeln, einen lateralen und einen medialen. Das gemeinsame craniale Ende dieser Muskeln reicht wegen der massigen Entwicklung des Schwanzes, wie man sie beim Pferde trifft, beinahe ganz bis zum Promontorium hinauf (Fig. X).

Beim Kaninchen (Fig. II) ist die ventrale Fläche der letzten zwei Kreuzwirbel und aller Schwanzwirbel ebenfalls von den Mm. flexores caudae bedeckt. Dieselben reichen medial beinahe ganz bis zur Mittellinie heran und lassen sich im Bereiche des Kreuzbeines und der ersten Schwanzwirbel beiderseits in zwei Muskeln trennen, in einen M. flexor caudae lateralis und medialis (Fig. II, M. fl. c.). Mittelst zarter Sehnenfäden inseriren sich diese Muskeln an der Mittellinie der ventralen Fläche des Schwanzes (Fig. II, Mm. fl. c.).

Während aber bei den Hufthieren der Ursprung der Mm. flexores caudae auf die ventrale Fläche des Kreuzbeins und des Schwanzes beschränkt war (Fig. IX und X), entspringen die Mm. flexores caudae des Kaninchens beiderseits mit einer von ihrer Hauptmasse lateral auf die seitliche Beckenwand vorgeschobenen Muskelzacke auch von der medialen Fläche des Sitzbeins, und zwar von der Gegend der Spina ischiadica (Fig. II, M. i. c.). Diese laterale Partie der Mm. flexores caudae des Kaninchens liegt der ventralen Fläche des sehr mächtig entwickelten M. ischio-coccygeus (M. coccygeus) unmittelbar auf (Fig. II, M. c.).

Nachdem einmal die Mm. flexores caudae mit ihrem Ursprunge lateral auf die seitliche Beckenwand vorgerückt sind,

so breiten sie sich dort immer mehr aus. Vom Sitzbein rücken sie hinauf auf das Darmbein, zu gleicher Zeit löst sich diese laterale Ursprungszacke (Fig. II, M. i. c.) immer mehr von der Hauptmasse der Mm. flexores caudae ab und endlich sieht man dieselbe bei späteren Säugethierordnungen als einen selbstständigen Muskel, als M. ilio-coccygeus vom dorsalen Theile der Linea terminalis des Beckeneinganges entspringen und zur Mittellinie der ventralen Fläche der ersten 3—5 Schwanzwirbel hinziehen (Fig. VII, M. i. c.). Es lässt sich dies von Säugethierordnung zu Säugethierordnung genau verfolgen.

Bei den kurzschwänzigen Edentaten entspringt von einer langen Linie, welche an der seitlichen Beckenwand vom fünften Kreuzloche, im Bereiche des Sitzbeins bogenförmig lateral bis gegen das Tuber ischiadicum absteigt, eine breite, zarte Muskellamelle, deren Faserbündel convergirend medial und caudal gegen den Seitenrand des Steissbeins hinziehen (Fig. IV, Mm. fl. c.). Dadurch, dass zahlreiche Gefässe und Nerven, welche von den letzten Kreuzbeinlöchern kommen, das Fleisch dieses fächerartig ausgebreiteten Muskels in einer caudal absteigenden Linie durchsetzen, wird derselbe in zwei Theile getheilt, in einen medialen und lateralen (Fig. IV, Mm. fl. c.). Der mediale Theil würde seiner Lage nach dem M. flexor caudae medialis und lateralis, der laterale, vom Sitzbein entspringende Theil dem M. ilio-coccygeus entsprechen.

In der gegenseitigen Anordnung und Ausbildung der Mm. flexores caudae der langschwänzigen Edentaten (Fig. V) sind bereits jene Verhältnisse angedeutet, welche man am Schwanze der Carnivoren (Fig. VII), Prosimier und Primaten in vollendeter Ausbildung trifft.[1] Unmittelbar neben der Mittellinie der ventralen Fläche der Schwanzwirbelsäule ist beiderseits ein Muskel gelegen, welcher in Folge seiner Ursprungs- und Insertionsverhältnisse dem M. flexor caudae medialis der Marsupialier (Fig. VI, M. fl. c. m.), Carnivoren (Fig. VII, M. fl. c. m.), Prosimier und Primaten (Fig. VIII[1]) entspricht. Ausserdem ist bei den langschwänzigen

[1] L. c. S. 101—104, und Fig. I und II (*Cynocephalus hamadryas, Cynocephalus mormon*).

Edentaten der Winkel, welcher beiderseits durch das Zusammenstossen des Darmbeines mit dem Kreuzbeine gebildet wird, von einer mächtigen Fleischmasse ausgefüllt, welche zum Theil von der ventralen Fläche des Kreuzbeins und der Schwanzwirbel, zum Theil von der seitlichen Beckenwand, im Bereiche der medialen Fläche des Sitzbeins entspringt (Fig. V, M. fl. c. l. und M. fl. c. III).

Caudal differenzirt sich diese Fleischmasse in zwei Schwanzbeugemuskeln. Der eine davon liegt am seitlichen Rande der ventralen Fläche des Schwanzes und entsendet seine langen runden Sehnen durchwegs an die Processus transversi, beziehungsweise an den Seitenrand der einzelnen Schwanzwirbel (Fig. V, M. fl. c. l.). Er entspricht demnach dem M. flexor caudae lateralis der Carnivoren (Fig. VII, M. fl. c. l.), Prosimier und Primaten.[1]

Der andere der gerade vorhin erwähnten beiden Schwanzbeugemuskeln schiebt sich beiderseits von der Beckenhöhle her zwischen den M. flexor caudae medialis und lateralis ein (Fig. V, M. fl. c. III). Seine langen runden Sehnen kreuzen die ventrale Fläche des M. flexor caudae medialis und inseriren sich durchwegs an der Mittellinie der ventralen Fläche des Schwanzes (Fig. V, M. fl. c. III).

Die langschwänzigen Edentaten besitzen demnach gleichwie die Carnivoren, Prosimier und Primaten beiderseits einen M. flexor caudae medialis und lateralis. Allein ausserdem besitzen sie beiderseits noch einen dritten Schwanzbeugemuskel, welcher sich von der Beckenhöhle her zwischen den M. flexor caudae medialis und lateralis einschiebt und seine Sehnen an die Mittellinie der ventralen Fläche des Schwanzes, bis ganz an die Schwanzspitze hinaus, entsendet (Fig. V, M. fl. c. III).

Dieser nämliche Beugemuskel des Schwanzes hat sich bei den Marsupialiern bereits aus dem caudalen Viertel des Schwanzes in cranialer Richtung zurückgezogen, so dass dort der M. flexor caudae medialis und lateralis unmittelbar neben einander liegen.

[1] L. c. S. 101—104, und Fig. I und II (*Cynocephalus hamadryas, Cynocephalus mormon*).

Zugleich hat bei den Marsupialiern die vom Darmbein entspringende Portion dieses dritten Schwanzbeugemuskels (Fig. VII, M. i. c.), welcher seine Sehnen an die Mittellinie des Schwanzes entsendet, eine gewisse Selbständigkeit erlangt, indem sie nur mehr durch einzelne Muskelzüge mit der Hauptmasse dieses dritten Schwanzbeugemuskels zusammenhängt (Fig. VI, M. fl. c. III).

Bei den Carnivoren (Fig. VII, M. i. c.), Prosimiern und Primaten endlich ist überhaupt nur mehr diese vom Darmbein entspringende Portion als Überrest jenes dritten Schwanzbeugemuskels der langschwänzigen Edentaten nachzuweisen, welche jetzt als selbständiger Muskel, als M. ilio-coccygeus vom dorsalen Antheile der Linea terminalis des Beckeneinganges entspringt und sich im Bereiche der Schwanzwurzel an die Mittellinie der ventralen Fläche des Schwanzes ansetzt (Fig. VII und VIII, M. i. c.[1]).

In dem Masse, als nun bei einzelnen Primaten der caudale Theil der Wirbelsäule sich zurückbildet, schwinden auch die für diese caudalen Partien des Schwanzes bestimmten Schwanzbeugemuskeln, nämlich der M. flexor caudae medialis und lateralis, so dass jetzt der für die Schwanzwurzel bestimmte Beugemuskel, der M. ilio-coccygeus, die übrigen Mm. flexores caudae an Stärke übertrifft (Fig. VIII. M. fl. c. l., M. i. c.).

Beim Menschen endlich sind, entsprechend der hochgradigen Rückbildung des Schwanztheiles der Wirbelsäule, der M. flexor caudae medialis und lateralis auf die spärlichen und vielfach auseinandergeworfenen Faserbündel der Mm. sacro-coccygei anteriores[2] reducirt, während der M. ilio-coccygeus sich noch als eine ziemlich starke Muskelplatte in das »Diaphragma pelvis« einfügt und die Portio iliaca des M. levator ani bildet.[3]

Wohl Niemand würde so ohneweiters die Mm. sacro-coccygei anteriores des Menschen als die Überreste jener

[1] L. c. S. 110, Fig. VII und VIII (Beckenmuskeln des Hundes).

[2] L. c. S. 104—109, Fig. IV, V und VI (die Mm. sacro-coccygei anteriores des Menschen).

[3] L. c. S. 112—116, Fig. IX und X (der Beckenboden des Menschen).

an der ventralen Fläche des Schwanztheiles der Wirbelsäule gelegenen Skeletmuskelmasse erkennen, von welcher sich die Portio iliaca des M. levator ani einstens als zarte, auf die laterale Beckenwand vorgeschobene Ursprungszacke abgespalten hat! (Kaninchen, Fig. II, M. i. c.)

III. Die Beckenmuskeln der kurzschwänzigen Primaten und das »Diaphragma pelvis« des Schimpanse.

Während bisher, wie schon erwähnt wurde, die einem einzelnen Individuum der Säugethierreihe zukommenden Eigenthümlichkeiten in der Anordnung und Ausbildung der Muskeln des Beckenausganges auch bei den anderen Individuen derselben Säugethierordnung nachzuweisen waren, so machen sich plötzlich innerhalb der Primaten, der höchstentwickelten Säugethierordnung, schon ganz an der gegen den Menschen hin gelegenen Grenze der Säugethierreihe, diesbezüglich vielfache Verschiedenheiten geltend, welche mit dem verschiedenen Verhalten des Schwanzes der Primaten zusammenhängen.

Bei den langschwänzigen Primaten ist der M. pubo-coccygeus, ebenso wie z. B. bei den Carnivoren (Fig. VII, M. p. c.[1]), ein selbständiger und von den übrigen Muskeln des Beckenausganges, welche einstens dem M. cutaneus maximus angehört haben, nämlich vom M. sphincter ani externus, bulbocavernosus und ischio-cavernosus vollständig unabhängiger Beugemuskel der Schwanzwurzel (Fig. VII, M. sph.). Dorsal schmiegt sich an den M. pubo-coccygeus, nur durch eine Spalte von ihm getrennt, der M. ilio-coccygeus (Fig. VII und VIII, M. i. c.), kurz die Muskeln des Beckenausganges der langschwänzigen Primaten bilden im Wesentlichen genau dieselben topographischen und morphologischen Verhältnisse, wie ich sie schon früher bei den Carnivoren und Prosimiern beschrieben und abgebildet habe.[2]

Allein bald macht sich bei der gegenseitigen Anordnung und Ausbildung der Muskeln des Beckenausganges der Primaten, wie schon erwähnt wurde, der Einfluss eines Ereignisses geltend,

[1] L. c. S. 111, Fig. VIII (die Beckenmuskeln des Hundes).

[2] L. c. S. 110—112, Fig. VII (die Beckenmuskeln des Hundes).

welches z. B. bei den Carnivoren nicht eintrifft, nämlich die allmälig bis zu den höchsten Graden fortschreitende Rückbildung des Schwanztheiles der Wirbelsäule.

Bei den kurzschwänzigen Primaten haben sich entsprechend dem Schwunde der caudalen Partien des Schwanzes die für dieselben bestimmten Beugemuskeln, nämlich der M. flexor caudae medialis und lateralis, beiderseits zu einem unansehnlichen Muskelstreifen rückgebildet, so dass jetzt der für die Schwanzwurzel bestimmte Beugemuskel, der M. ilio-coccygeus, bedeutend an Stärke überwiegt (Fig. VIII, M. fl. c. l. und M. i. c.). Auffallender noch sind die Veränderungen, welche sich am M. pubo-coccygeus der kurzschwänzigen Primaten vollzogen haben (Fig. VIII, M. p. c.).

Während er nämlich bei den langschwänzigen Primaten, ebenso wie bei den Marsupialiern, Carnivoren und Prosimiern (Fig. VI und VII, M. p. c.) beiderseits mit seinem Muskelfleische bis ganz an die Linea terminalis des Beckeneinganges hinaufreicht, so geschieht dies bei den kurzschwänzigen Primaten nur mehr vermittelst sehniger Zipfel (Fig. VIII, M. p. c., D.). Die cranialen (ventralen) Partien des M. pubo-coccygeus der kurzschwänzigen Primaten sind sehnig degenerirt, sein Muskelfleisch ist jetzt beiderseits an der lateralen Beckenwand von der Linea terminalis in caudaler Richtung hinabgerückt (Descensus[1]). Anderseits steht er bei den kurzschwänzigen Primaten eben im Begriffe, jene innigen Beziehungen zum Schwanztheile der Wirbelsäule zu lösen, welche er bei den Edentaten, Marsupialiern, Carnivoren, Prosimiern und den langschwänzigen Primaten in Folge seiner Insertion an der ventralen Fläche der Schwanzwurzel eingegangen war.

Das dorsale, grösstentheils sehnige Ende des M. pubo-coccygeus, vermittelst welchem er sich bei den eben genannten Säugethierordnungen an der ventralen Fläche des Schwanzes inserirt, fasert sich nämlich bei den kurzschwänzigen Primaten in zahlreihe straffe Bindegewebszüge auf, welche grösstentheils über die Mittellinie der ventralen Fläche der

[1] Siehe S. 166.

Schwanzwurzel hinweg, ohne sich an dieselbe anzuheften, auf die andere Seite hinüberziehen (Fig. VIII, S. pl.). Auf diesem Wege durchkreuzen und durchflechten sich dieselben mit entsprechenden Bindegewebszügen des M. pubo-coccygeus der anderen Seite, wodurch gleichsam eine Verlöthung der beiderseitigen Mm. pubo-coccygei durch ein sehniges, der ventralen Fläche der Schwanzwurzel anliegendes Mittelstück zu Stande kommt (Fig. VIII, S. Pl.).

Die topographischen und morphologischen Verhältnisse der Muskeln des Beckenausganges der kurzschwänzigen Primaten lassen sich demnach ohneweiters auf die entsprechenden Verhältnisse der Edentaten, Marsupialier, Carnivoren, Prosimier und der langschwänzigen Primaten zurückführen. Anderseits sind aber die durch die Rückbildung des Schwanzes bedingten Veränderungen, welche sich diesbezüglich bei den kurzschwänzigen Primaten gegenüber den langschwänzigen Primaten, den Prosimiern, Carnivoren, Marsupialiern und den Edentaten ergeben, als der Beginn einer Reihe von Veränderungen in der gegenseitigen Anordnung und Ausbildung der Beckenmuskeln anzusehen, welche schliesslich dahin führen, dass sich nach dem vollständigen Schwunde eines äusserlich wahrnehmbaren Schwanzes paarig angelegte Schwanzbeugemuskeln zu einem unpaaren »Diaphragma pelvis« aneinanderfügen und die Beckenhöhle an ihrem Ausgange abschliessen.

Dasjenige, was ich bei einer anderen Gelegenheit[1] über die Gestalt und die Durchmesser des Beckens und des Beckenausganges der Anthropoiden gesagt habe, das möchte ich auf die meisten Säugethiere ausgedehnt wissen, nachdem sich diesbezüglich innerhalb der Säugethiere eine grosse Übereinstimmung zeigt. Durchwegs ist am Säugethierbecken die Entfernung der Spina iliaca posterior inferior vom Tuber ischiadicum sehr gross, und dementsprechend werden auch die Querdurchmesser von den sagittalen Durchmessern an Länge ganz bedeutend übertroffen, was dem Beckenausgang der Säugethiere eine ganz eigene Gestalt verleiht. Anderseits bedingt die Körperhaltung der Vierfüssler eine hochgradige Becken-

[1] L. c. S. 117 und 118.

neigung, und der Beckenausgang ist deshalb aufwärts und schwanzwärts gerichtet. Als Beckenboden ist bei den Säugethieren die der Beckenhöhle zugewendete Fläche der Symphysis ossium pubis und der Schambeinkörper aufzufassen, und der Angulus pubicus der Säugethiere bildet eine mit ihren Zinken nach aufwärts gerichtete knöcherne Gabel, welche die Ausführungsgänge des Harn- und Geschlechtsapparates und das Ende des Mastdarms von unten her umfasst. Auf den Beckenausgang legt sich bei den geschwänzten Säugethieren von oben her der Schwanz gleichsam als schützendes Dach für die in der Beckenhöhle nur sehr mangelhaft geborgenen Beckenorgane. So zieht der Hund bei einer drohenden Gefahr den Schwanz ein, d. h. er legt denselben schützend über die Weichtheile des Beckenausganges.

Allein mit dem Schwunde des Schwanztheiles der Wirbelsäule geht natürlich auch das feste knöcherne Dach des Beckenausganges verloren, und die Beckenhöhle muss jetzt an ihrem Ausgange mit anderen Mitteln gegen die Aussenwelt hin abgeschlossen werden.

So genügt der Schwanzstummel der kurzschwänzigen Primaten zwar noch für jenen Antheil des Beckenausganges, welcher dorsal von einer die beiden Tubera ischiadica verbindenden Linie liegt (dorsaler Antheil des Beckenausganges), allein in jenem Antheile des Beckenausganges, welcher sich ventral von der soeben beschriebenen Linie bis zur Schamfuge hin erstreckt, kommt erst durch eine entsprechende Umbildung des knöchernen Beckens ein genügender Abschluss der Beckenhöhle zu Stande. Der Angulus pubicus ist jetzt bei den kurzschwänzigen Primaten verengert, die Tubera ischiadica sind nach Art von Siegelplatten verbreitert und stossen mit ihren medialen Rändern beinahe aneinander, und ausserdem wird diese ganze Gegend des Beckenausganges von mächtigen Gesässschwielen überlagert und gedeckt.

Gleichzeitig sind bei den kurzschwänzigen Primaten schon Vorkehrungen getroffen, damit es selbst dann nicht an einem entsprechenden Beckenverschluss fehle, wenn die Rückbildung des Schwanztheiles der Wirbelsäule noch weiter fortschreiten sollte: ein paarig angelegter Schwanzbeugemuskel,

nämlich der M. pubo-coccygeus, welcher sich bei den Edentaten, Marsupialiern, Carnivoren, Prosimiern und den langschwänzigen Primaten beiderseits an der ventralen Fläche der Schwanzwurzel ansetzt, gibt jetzt bei den kurzschwänzigen Primaten, wie schon erwähnt wurde, diese Beziehungen zum Schwanztheile der Wirbelsäule allmälig auf (Fig. VIII, S. Pl.) und verbindet sich mittelst eines sehnigen, der ventralen Fläche des dritten bis fünften Schwanzwirbels anliegenden Mittelstückes mit dem M. pubo-coccygeus der anderen Seite zu einem unpaarigen und annähernd in querer Richtung im Beckenausgange ausgespannten Muskel (Fig. VIII, M. p. c.).[1]

Beim Schimpanse hat die Rückbildung des Schwanztheiles der Wirbelsäule ihren höchsten Grad erreicht. Das caudale Ende des Schwanzes ist allmälig in cranialer Richtung immer mehr gegen den Beckenausgang hereingerückt und hat sich schliesslich (beim Schimpanse) sogar noch über die dorsale Fläche der im Beckenausgange ausgespannten Weichtheile in cranialer Richtung eine Strecke weit zurückgezogen. So zeigen sich beim Schimpanse entsprechend den Verhältnissen, welche schon bei den kurzschwänzigen Primaten angedeutet waren, paarig angelegte Schwanzbeugemuskeln, indem sie sich im knöchernen Rahmen des Beckenausganges zu einer unpaarigen Fleischplatte aneinanderfügen, in einer neuen Eigenschaft, nämlich als »Diaphragma pelvis«, welches die Beckenhöhle an ihrem Ausgange abschliesst.

Der M. pubo-coccygeus des Schimpanse, ein bandförmiger Muskel, entspringt beiderseits vermittelst zarter, der Fascia obturatoria eingewebter Sehnenfäden von der Linea terminalis[2] und zieht, mit seinem medialen Rande dem Mastdarme unmittelbar anliegend, in dorsaler und medialer Richtung hinter den Mastdarm hinein. Dort sind die beiderseitigen Mm. pubo-coccygei durch eine feste Sehnenplatte unter einander zu einem unpaarigen Muskel verbunden.

Diese Sehnenplatte lauft an ihrem dorsalen Rande in zwei sehnige Zipfel aus (Ligg. sacro-coccygea anteriora), durch

[1] Siehe S. 176 und 177.

[2] L. c. S. 118, 119 und 120, Fig. XI (das Diaphragma pelvis des Schimpanse).

welche sie an die ventrale Fläche des Steissbeins und des letzten Kreuzwirbels angeheftet wird (vergl. hiezu Fig. VIII. S. Pl.[1])

Jener Theil des Beckenausganges aber, welcher ventral vom Mastdarm, zwischen ihm und der Symphysis ossium pubis liegt, wird beim Schimpanse dadurch verschlossen, dass der M. pubo-coccygeus an seinem medialen Rande wieder jene vom M. cutaneus maximus herrührende Verbindung mit dem M. sphincter ani externus, bulbo-cavernosus und ischio-cavernosus eingeht, welche er bei den Hufthieren von jeher bewahrt, bei den Edentaten, Marsupialiern, Carnivoren, Prosimiern und den geschwänzten Primaten jedoch aufgegeben hatte. Die beiderseitigen Mm. pubo-coccygei, der M. sphincter ani externus, bulbo-cavernosus und ischio-cavernosus bilden jetzt einen zusammenhängenden Muskelcomplex, welcher sich als ein dorsal durch zwei Sehnenzipfel (Ligg. sacro-coccygea anteriora) an das Steissbein angeheftetes »Diaphragma pelvis« im ventralen Antheile des Beckenausganges ausspannt und vom Ende des Mastdarmes und der Urethra (beziehungsweise auch Vagina) durchbohrt wird.

Dorsal schmiegt sich an den M. pubo-coccygeus beiderseits der M. ilio-coccygeus und ergänzt somit das »Diaphragma pelvis« im dorsalen Antheil des Beckenausganges.

Auch der M. ilio-coccygeus hat sich beim Schimpanse, entsprechend dem vollständigen Schwunde eines äusserlich wahrnehmbaren Schwanzes, vollständig verändert. Er entspringt zwar noch beiderseits, wie bei den Marsupialiern, Carnivoren, Prosimiern und den geschwänzten Primaten an der lateralen Wand der Beckenhöhle, in directer dorsaler Fortsetzung des M. pubo-coccygeus, allein nur mehr seine dorsalen Bündel ziehen in querem Verlaufe zum Steissbeine hin.[1]

Der M. ilio-coccygeus ist grösstentheils auf eine zarte dünne Muskellamelle reducirt, deren Faserbündel bald nach ihrem Ursprunge von der lateralen Beckenwand fächerartig in ein Sehnenblatt ausstrahlen, welches sich mit seinem ventralen

[1] L. c. S. 118, 119 und 120, Fig. XI (das Diaphragma pelvis des Schimpanse).

Rande an die caudale Fläche des M. pubo-coccygeus anschmiegt.

Der M. Abductor caudae ventralis (M. coccygeus) des Schimpanse ist ebenfalls grösstentheils in sehnige Elemente umgewandelt und fügt sich an den dorsalen Theil des M. ilio-coccygeus, wodurch jetzt der ganze Beckenausgang des Schimpanse verschlossen wird.[1]

Dadurch also, dass sich jetzt, nach dem vollständigen Schwunde eines äusserlich wahrnehmbaren Schwanzes, einerseits paarig angelegte Muskeln, welche einstens Beugemuskeln des Schwanzes waren, nämlich der M. ilio-coccygeus und pubo-coccygeus zu einem unpaarigen, sehnig-muskulösen Blatte aneinanderfügen, überdies aber der M. pubo-coccygeus an seinem medialen Rande die Vereinigung mit dem aus dem M. sphincter ani externus, bulbo-cavernosus und ischio-cavernosus bestehenden Muskelcomplexe wieder eingeht, kommt beim Schimpanse ein »Diaphragma pelvis« zu Stande, welches sich im knöchernen Rahmen des Beckenausganges ausspannt und vom Ende des Mastdarms und der Urethra (beziehungsweise auch Vagina) durchbohrt wird. Überdies wird der Mastdarm und die Urethra beim Durchtritte durch das »Diaphragma pelvis« noch durch zahlreiche, aus glatten Elementen bestehende Muskelbündel (M. recto-coccygeus, Afterschweifband etc.[2]) innig mit demselben verlöthet, wodurch der Verschluss der Beckenhöhle noch vervollständigt wird.

Was früher (S. 177 und 178) über die Beckenneigung und die statischen Momente, denen das Säugethierbecken unterworfen ist, gesagt wurde, hat natürlich auch für den Schimpanse volle Giltigkeit. Auch bei ihm ist als Beckenboden die dorsale Fläche der Schamfuge und der Schambeine zu betrachten, und ebenso ist der Beckenausgang des Schimpanse nach aufwärts und schwanzwärts gerichtet, wie z. B. der Beckenausgang des Hundes.

---

[1] L. c. Fig. XI (das Diaphragma pelvis des Schimpanse).

[2] L. c. S. 111, 122 und Fig. IX (A. Schw., M. r. c. (der Beckenboden des Menschen).

Deshalb ist das »Diaphragma pelvis« des Schimpanse nicht nach der gewöhnlichen Vorstellung im Sinne eines »Beckenbodens« aufzufassen, sondern als »Beckendach«; spannt es sich ja über den Beckenausgang des Schimpanse wie ein schützendes »Dach« oder »Gewölbe«, dem die Ligamenta sacro-tuberosa und sacro-spinosa gleichsam als tragendes Gerüste dienen.[1]

Hauptsächlich ein Ereigniss war es demnach, welches zur Folge hatte, dass sich verschiedene Muskeln des Beckenausganges der geschwänzten Säugethiere beim Schimpanse zu einem einheitlichen Diaphragma pelvis aneinandergefügt haben, nämlich die hochgradige Rückbildung des Schwanztheiles der Wirbelsäule!

IV. Das Diaphragma pelvis des Menschen.

Wenn ich nun in der Reihe der Anthropoiden weitergehe und das Diaphragma pelvis des Orang-Utan untersuche. so ergibt sich die gewiss überraschende Thatsache, dass der Schimpanse und der Orang-Utan, zwei so nahe verwandte Affenarten, in Betreff der Ausbildung ihres Beckenverschlusses ganz verschiedene Verhältnisse darbieten. Ja, zwischen dem Schimpanse und dem Orang-Utan ist in dieser Beziehung eine beinahe ebenso breite Kluft gelegen, wie zwischen dem Schimpanse und dem Menschen.

Ich habe nämlich schon bei einer anderen Gelegenheit[2] angegeben, dass das Diaphragma pelvis des Orang-Utan beinahe auf derselben Stufe der Entwicklung stehe, wie das Diaphragma pelvis des Menschen. Ich kann mich diesbezüglich auf Beobachtungen berufen, welche mittlerweile auch von anderen Seiten gemacht worden sind.

Kollmann[3] schreibt über den M. levator ani des Schimpanse:

---

[1] L. c. S. 118, 119 und Fig. XI (das Diaphragma pelvis des Schimpanse).

[2] L. c. S. 120.

[3] Kollmann, Der Levator ani und der Coccygeus bei den geschwänzten Affen und den Anthropoiden. 1894, Verhandlungen der anatomischen Gesellschaft zu Strassburg.

»Die dorsale Portion« (= M. ilio-coccygeus Aut.), »welche bei den geschwänzten Affen in grosser Stärke vorhanden ist, ist in eine Fascie verwandelt. Vom Levator ist nur noch die ventrale und laterale Ursprungsportion« (= M. pubo-coccygeus Aut.) »vorhanden.«

Anderseits berichtet Fick[1] vom M. Levator ani des Orang-Utan:

»Der Levator ani ist sehr ausgedehnt, namentlich sind auch die hinteren Bündel »(= M. ilio-coccygeus Aut.)« und der M. ischio-coccygeus wohl ausgebildet, aber im Wesentlichen nicht vom Menschen verschieden.«

Diese auch von anderen Autoren bestätigten Thatsachen habe ich schon früher[2] mit dem Umstande in Zusammenhang gebracht, dass sich innerhalb der Anthropoiden in Betreff des Verhältnisses der Länge der vorderen Extremitäten zur Länge der hinteren Extremitäten, wie schon seit Langem bekannt ist, grosse Unterschiede ergeben. Während diesbezüglich beim Schimpanse noch annähernd dieselben Verhältnisse obwalten wie bei den Vierfüsslern überhaupt, so ist beim Orang-Utan die Länge der vorderen Extremitäten im Verhältniss zu der der hinteren Extremitäten schon ganz bedeutend vermehrt.

»Es ist deshalb die Vermuthung nicht ganz abzuweisen, dass der vorhin nachgewiesene Unterschied in dem Verhalten des „Diaphragma pelvis" des Schimpanse und des Orang-Utan mit diesen Thatsachen zusammenhängt und dass sich bei der Bildung des „Diaphragma pelvis" des Orang-Utan neben der Rückbildung des Schwanztheiles der Wirbelsäule, welches Moment für die Ausbildung des „Diaphragma pelvis" des Schimpanse allein massgebend war, bereits ein zweites Moment geltend gemacht hat, nämlich die mit der zunehmenden Länge der vorderen Extremitäten Hand in Hand gehende „Aufrichtung" des Körpers.«[3]

---

[1] Rudolf Fick, Vergleichend-anatomische Studien an einem erwachsenen Orang-Utan. 1895, Archiv für Anatomie und Physiologie, anatom. Abtheilung.

[2] L. c. S. 120 und 121.

[3] L. c. S. 121.

Dieses Längenverhältniss zwischen den vorderen und hinteren Extremitäten ist bei *Hylobates* bereits ein derartiges, dass dieser Anthropoide bei annähernd gestreckten Extremitäten eine Haltung anzunehmen im Stande sein muss, welche der aufrechten Körperhaltung schon sehr nahe kommt (Fig. XI).

Und nun kann sich der Körper diesen veränderten statischen und mechanischen Verhältnissen anpassen: die Wirbelsäule wird entsprechend gekrümmt, übernimmt von den vorderen Extremitäten die Last der oberen Rumpfhälfte und überträgt dieselbe vermittelst des Beckens auf die hinteren Extremitäten, kurz, die einzelnen Theile des Skelettes und der Weichtheile werden jetzt derartig an- und übereinander gelagert, dass schliesslich der Körper als Ganzes, ohne sich auf lange vordere Extremitäten stützen zu müssen, dauernd jene Haltung einzunehmen im Stande ist, welche wir als die »aufrechte Körperhaltung« bezeichnen.

Von diesen Gesichtspunkten aus betrachtet ist das Becken des Menschen als ein »aufgerichtetes Becken« zu betrachten. Ich verweise diesbezüglich auf das, was ich früher über das Verhältniss des Beckens der Anthropoiden zum menschlichen Becken angegeben habe[1] und füge nur noch hinzu, dass der Beckenausgang des Menschen in Folge seiner aufrechten Haltung beinahe ganz nach abwärts gerichtet ist, und dass sich demgemäss das »Diaphragma pelvis« des Menschen am Grunde der Beckenhöhle als ein wirklicher »Beckenboden« ausspannt, auf welchem die Beckenorgane zum Theil aufruhen.

Mag auch ein zum grossen Theile, besonders in den dorsalen Partien (M. ilio-coccygeus), aus sehnigen Elementen bestehendes Diaphragma pelvis als »Beckendach« beim Schimpanse vollständig entsprechen, so werden doch nur einem muskulösen Diaphragma pelvis jene Eigenschaften zukommen, welche für einen belasteten »Beckenboden« unerlässlich sind. Darum die gegenüber dem Diaphragma pelvis des Schimpanse so starke Ausbildung der Muskulatur im »Diaphragma pelvis« des Menschen, und zwar auch in seinen dorsalen Partien (M. ilio-coccygeus)!

[1] L. c. S. 117 und 118.

In Betreff der näheren Umstände, wie sich beim Menschen der M. pubo-coccygeus als Portio pubica und der M. ilio-coccygeus als Portio iliaca zum M. levator ani aneinanderfügen, verweise ich auf meine frühere Arbeit und ergänze meine damaligen Ausführungen nur dahin, dass einerseits die Portio pubica des M. levator ani an ihrem medialen Rande die ursprüngliche, vom M. cutaneus maximus herrührende Verbindung mit dem aus dem M. sphincter ani externus, bulbo-cavernosus und ischio-cavernosus bestehenden Muskelcomplexe, welche sie bei den Hufthieren von jeher bewahrt, bei den Edentaten, Marsupialiern, Carnivoren, Prosimiern und den geschwänzten Primaten jedoch aufgegeben hat, beim Menschen wieder eingegangen ist und sich mit seinem dorsalen Rande vermittelst zweier sehniger Zipfel (Ligg. sacro-coccygea ant.) an das Steissbein anheftet. Anderseits fügt sich an den dorsalen Rand der Portio pubica die Portio iliaca. An den dorsalen Rand des M. levator ani schmiegt sich der M. ischio-coccygeus (M. coccygeus), so dass der Beckenausgang des Menschen in seinem ventralen und dorsalen Antheile durch ein muskulöses und als Beckenboden fungirendes »Diaphragma pelvis« abgeschlossen wird, welches vom Ende des Mastdarms und der Urethra (beziehungsweise auch der vagina) durchbohrt ist.

Der Mastdarm und die Urethra werden bei ihrem Durchtritte durch dieses »Diaphragma pelvis« noch durch, aus glatten Elementen bestehende Muskelmassen (M. recto-coccygeus, After-Schweifband etc.[1]) an dasselbe gleichsam angelöthet, wodurch der Verschluss der Beckenhöhle an ihrem Ausgange noch vervollständigt wird.

Schlussbemerkungen.

Der M. levator ani besteht aus zwei, morphologisch und phylogenetisch verschiedenen Portionen, aus einer Portio iliaca und einer Portio pubica.

[1] L. c. S. 111, 122 und Fig. IX, A. Schw., M. r. c., P. i. (der Beckenboden des Menschen).

Die Portio iliaca gehört phylogenetisch zu der an der ventralen Fläche des Schwanztheiles der Wirbelsäule gelegenen Wirbelsäulenmuskulatur (M. flexor caudae medialis und lateralis, beziehungsweise Mm. sacro-coccygei anteriores des Menschen).

Die Portio pubica ist phylogenetisch, ebenso wie der M. sphincter ani externus, bulbo-cavernosus und ischio-cavernosus auf den grossen Hautmuskel (M. cutaneus maximus) zurückzuführen.

Diese phylogenetische Zusammengehörigkeit der Portio pubica des M. levator ani mit dem M. sphincter ani externus, bulbo-cavernosus und ischio-cavernosus kommt auch morphologisch vielfach zum Ausdruck. So ist z. B. keine constante und natürliche Grenze zwischen der Portio pubica des M. levator ani und dem M. sphincter ani externus, oder zwischen letzterem und dem M. bulbo-cavernosus nachzuweisen.

Ich lege deshalb keinen allzugrossen Werth darauf, bei der Beschreibung der einzelnen Partien des menschlichen Beckenbodens, und zwar besonders in seinem ventralen Antheile, eine Anzahl von besonderen Faserzügen anzuführen und mit eigenen Namen zu belegen. Denn alle diese Muskeln bilden einerseits ein phylogenetisch und grösstentheils auch morphologisch zusammengehöriges Ganze, anderseits treten sie zur äusseren Haut in vielfache und individuell wechselnde Beziehungen, wie dies ja auch z. B. beim M. sphincter oris oder den Hautmuskeln überhaupt der Fall ist.

Ich betone dies ganz besonders, da sich erst in allerjüngster Zeit das Bestreben geltend gemacht hat, von dem M. levator ani einzelne Bündel abzuspalten und mit eigenen Namen zu belegen.[1]

Am Schlusse meiner Ausführungen erlaube ich mir noch dem Herrn Hofrathe Toldt meinen besten Dank auszusprechen für seine Unterstützung, durch welche mir die Vollendung meiner Untersuchungen ermöglicht worden ist.

[1] M. Holl: »Zur Homologie der Muskeln des Diaphragma pelvis,« 1895, Anatom. Anzeiger, Bd. X, Nr. 12.

Erklärung der Abbildungen.

Bezeichnungen, welche an mehreren Figuren wiederkehren.

A.	Afteröffnung.
A. Schw.	After-Schweifband.
C. o.	Canalis obturatorius.
F. o.	Foramen obturatum.
G.	Genitalöffnung.
L. t.	Linea terminalis.
M. c.	Musculus coccygeus (M. abductor caudae ventralis).
M. fl. c. l.	» flexor caudae lateralis.
M. fl. c. m.	» flexor caudae medialis.
M. fl. c. III.	» flexor caudae tertius (dritter Schwanzbeugemuskel).
M. i. c.	» ilio-coccygeus.
M. o. i.	» obturator internus.
M. p.	» piriformis.
M. p. c.	» pubo-coccygeus.
M. r. c.	» recto-coccygeus.
M. sph.	» sphincter ani externus.
R.	Rectum.
O. i.	Os ilei.
S. o. p.	Symphysis ossium pubis.
S. Pl.	Gemeinsame Endsehnenplatte des M. pubo-coccygeus.
T. i.	Tuber ischiadicum.
V. c. I.	Vertebra caudalis prima.
V. s. I.	Vertebra sacralis prima.

Fig. I. Caudales Körperende eines Kaninchens ♂. Das Ende des Mastdarms ist etwas nach links abgezogen. Die oberflächlichen Partien des M. cutaneus maximus sind abgetragen worden.

M. i. cav. Musculus ischio-cavernosus.
M. b. cav. Musculus bulbo-cavernosus.
M. c. m. Musculus cutaneus maximus.
Qu. Querschnitt des amputirten Oberschenkels.
Schw. Schwanz.

Fig. II. Dorsale und rechte Beckenwand eines Kaninchens. Die linke Beckenhälfte ist durch einen in der linken Articulatio sacro-iliaca und in der Symphysis ossium pubis geführten Schnitt abgetragen worden, wodurch die an der dorsalen und rechten Beckenwand gelegenen Muskeln freigelegt worden sind.

Fig. III. Caudales Körperende eines Faulthieres *(Bradypus dydactilus ♂)*. Die Steissbeinspitze ist etwas dorsal abducirt.

Fig. IV. Dorsale und linke Beckenwand eines Faulthieres *(Bradypus dydactilus)*. Dieses Exemplar ist etwas grösser als das in Fig. III abgebildete. Die rechte Beckenwand ist durch einen durch den rechten Kreuzbeinflügel, durch das bei den Edentaten knöcherne Ligamentum sacro-tuberosum und durch das rechte Schambein, etwas rechts von der Symphysis ossium pubis, geführten Sägeschnitt entfernt worden. Dadurch ist die Beckenhöhle eröffnet und die an der dorsalen und linken Beckenwand gelegenen Muskeln sind jetzt freigelegt.

Mm. fl. c. Musculi flexores caudae.

Fig. V. Die dorsale und linke Beckenwand und die ventrale Schwanzfläche eines ausgewachsenen Ameisenbären *(Myrmecophaga tamandua ♂)*. Der linke M. pubo-coccygeus ist durchschnitten und die mediale Hälfte desselben ist nach rechts umgeschlagen. Dadurch sind die dorsal vom M. pubo-coccygeus gelegenen Schwanzbeugemuskeln freigelegt worden.

S. = Sehnenbogen des Musc. pubo-coccygeus.

Fig. VI. Die dorsale und linke Beckenwand eines halb ausgewachsenen Riesenkänguru *(Macropus giganteus)*. Die Beckenhöhle ist dadurch eröffnet, dass die rechte Beckenwand mittelst eines durch den rechten Darmbeinstiel und die Symphysis ossium pubis geführten Schnittes entfernt worden ist. Beiderseits ist vom M. pubo-coccygeus ein mittleres Stück abgetragen worden, wodurch die dorsal vom M. pubo-coccygeus gelegenen Schwanzbeugemuskeln zur Ansicht gelangen.

M. o. e. Musculus obturator externus.

Sp. i. Spina ischiadica.

Fig. VII. Caudales Körperende eines Jagdleoparden *(Cynailurus jubata ♀)*, von der rechten Körperseite aus gesehen. Der Mastdarm und die Vagina sind etwas caudal vorgezogen.

Schw. F. = Reste der Schwanzfascie. Dieselbe bedeckt scheidenartig den M. flexor caudae lateralis und medialis, und ist an diesem Präparate durch einen Längsschnitt durchtrennt worden, wodurch die von ihr bedeckten Schwanzbeugemuskeln zur Ansicht gelangen. Zugleich sieht man an diesem Präparate, wie sowohl der M. coccygeus (M. c.), als auch der M. pubo-coccygeus (M. p. c.) zum Theil in diese Fascie auslaufen, ein Verhalten, welches beinahe bei allen geschwänzten Säugethieren nachzuweisen ist.

V. Vagina.

Fig. VIII. Dorsale und linke Beckenwand eines Mohrenpavian *(Macaccus maurus)*. Die rechte Beckenhälfte ist mittelst eines durch den rechten Darmbeinstiel und die Symphysis ossium pubis geführten Schnittes entfernt worden. An diesem Präparate ist die Entstehung der Ligamenta sacro-coccygea anteriora direct zu beobachten.

D. = der sehnig degenerirte, craniale Antheil des M. pubo-coccygeus. Der M. pubo-coccygeus ist gleichsam von der Linea terminalis des Beckeneinganges in caudaler Richtung hinabgerückt (Descensus).

N. o. Nervus obturatorius.

M. ps. Musculus psoas major.

Vom M. coccygeus greift eine Portion mittelst zweier sehniger Zipfel, welche der medialen Fläche des M. ilio-coccygeus anliegen, hinauf bis zur Linea terminalis des Beckeneinganges *(Z)*. Es dürfte dieses Verhalten des M. coccygeus von *Macaccus maurus* wohl eine Andeutung eines auch beim Menschen mitunter zu beobachtenden abnormen, gleichsam zweiten M. coccygeus zu betrachten sein, welchen schon Henle[1] und in allerjüngster Zeit His[2] beschrieben und letzterer Autor auch abgebildet hat. Auch ich[3] habe dieses abnorme Verhalten des M. coccygeus des Menschen einige Male beobachtet. Besonders an einem der von mir schon früher abgebildeten Beckenmuskelpräparate waren diese Verhältnisse schön ausgebildet, was auch an der betreffenden Abbildung noch zum Theil ersichtlich ist.[3]

Fig. IX. Dorsale und linke Wand der Beckenhöhle eines ausgewachsenen Rehes (*Cervus capreolus* ♀). Auch der craniale Theil des Beckens wurde mittelst eines durch die Darmbeinstiele und den Körper des zweiten Kreuzwirbels geführten Schnittes abgetragen.

br. B. = Breites Beckenband, ein starkes sehniges Blatt, welches sich bei den Hufthieren beiderseits zwischen dem lateralen Rande des Kreuzbeins und dem dorsalen Rande des Sitz- und Darmbeins (D. R.) ausspannt und sich caudal mit einem breiten, verdickten Rande (Ligg. sacro-tuberosum) begrenzt. Durch dieses breite Beckenband wird das ganze Foramen ischiadicum majus abgeschlossen. Nur zwei rundliche grössere Öffnungen befinden sich in dieser sehnigen Verschlussplatte: eine mehr cranial gelegene, welche vom N. ischiadicus, der Arteria und Vena glutea superior und dem N. gluteus superior, und eine mehr caudal gelegene (Fig. IX, *y*), welche vom N. pudendus communis, der Arteria pudenda communis, der A. glutea inferior etc. zum Austritte aus der Beckenhöhle benutzt wird.

F. = Fascia obturatoria. Dieselbe ist durch zahlreiche, gleichsam ihr eingewebte, sehnige Züge verstärkt. Besonders ein solcher Zug ist stark ausgebildet. Derselbe zieht von der ventralen Ecke des Ursprunges des M. pubo-coccygeus in ventraler Richtung bis an die Symphysis ossium pubis, gleichsam als ein Arcus tendineus der Hufthiere (Fig. IX und X, Str.).

V. s. IV. = Vertebra sacralis quarta.

---

[1] Henle, Handbuch der Eingeweidelehre des Menschen, II. Aufl., Braunschweig 1873, S. 535, Var.

[2] His, Die anatomische Nomenclatur, S. 142, Fig. XI.

[3] Lartschneider, Die Steissbeinmuskeln des Menschen etc., Fig. X, M. c.

Fig. X. Dorsale und linke Wand der Beckenhöhle eines ausgewachsenen Pferdes (Hengst). Auch an diesem Präparate wurde der craniale Theil des Beckens mittelst eines durch den Körper des zweiten Kreuzwirbels und durch die Darmbeine geführten Sägeschnittes entfernt.

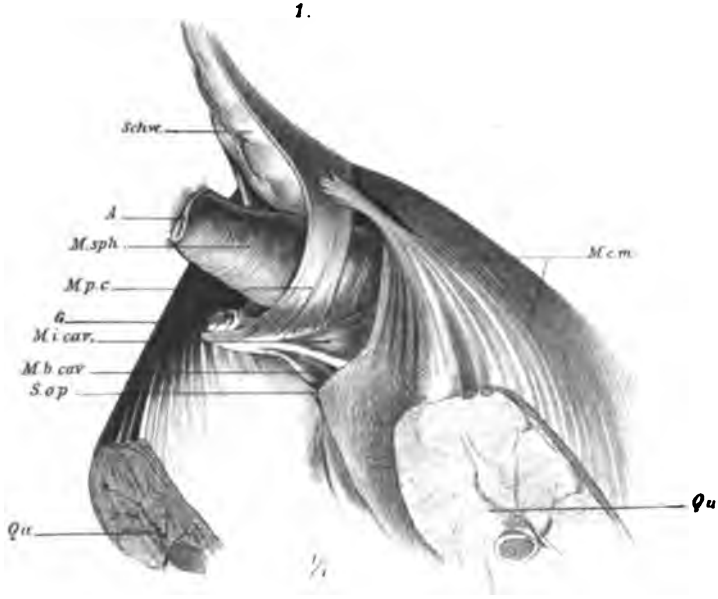
Bezüglich des breiten Beckenbandes (br. B.) und des sehnigen Zuges (Str.) gilt das Gleiche, was diesbezüglich vorhin beim Reh (Fig. IX) gesagt worden ist.

An diesem Präparate ist der ganze linksseitige M. pubococcygeus belassen worden. Man kann demnach beobachten, wie seine Faserbündel zum Theil direct mit den Faserbündeln des M. sphincter ani externus weiterziehen, zum Theil in sehnige Zipfel und Lamellen auslaufen, welche sich zwischen die Bündel des M. sphincter ani externus einsenken (M. sph.). Die Schleimhaut und die Muskulatur des Mastdarms ist vorsichtig von der medialen Fläche des M. sphincter ani externus losgelöst worden.

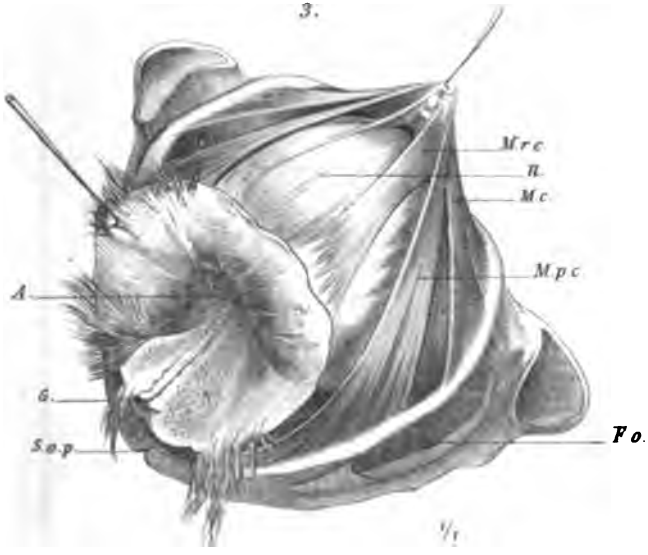
Fig. XI. Abbildung eines Skelettes von *Hylobates* (wahrscheinlich Mülleri, konnte nämlich nicht näher bestimmt werden) nach einer mit Erlaubniss des Herrn Custos-Adjuncten Dr. v. Lorenz im k. und k. Wiener naturhistorischen Hofmuseum vorgenommenen photographischen Aufnahme.

Vergleiche dazu: Rudolf Fick, Vergleichend-anatomische Studien an einem ausgewachsenen Orang-Utan, 1895, Archiv für Anatomie und Physiologie, anatomische Abtheilung, Fig. 2 und 3.

1.



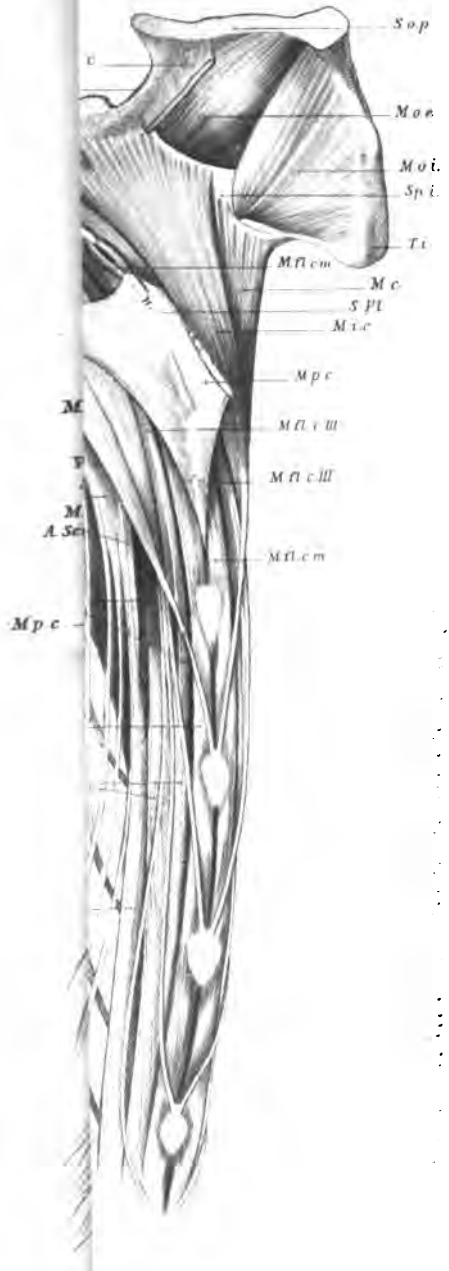
3.



Karl Lartschneider del

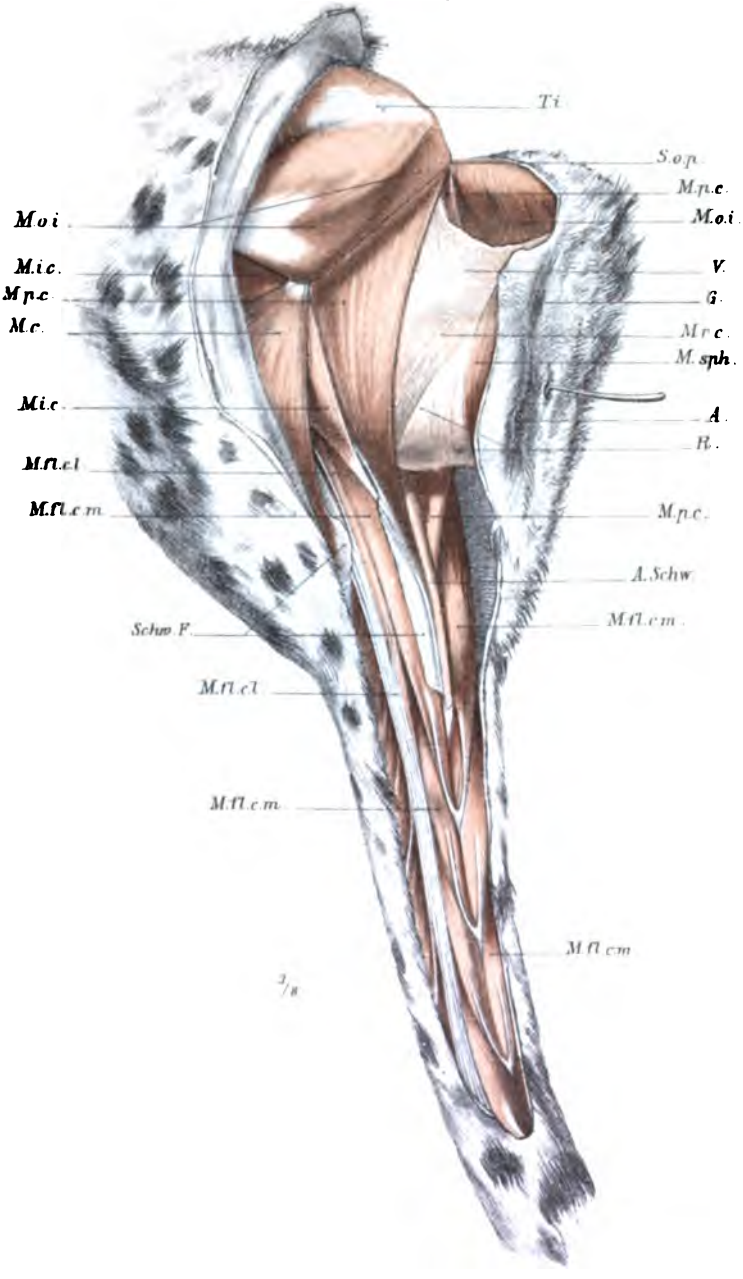
J. Lar

Taf. II.



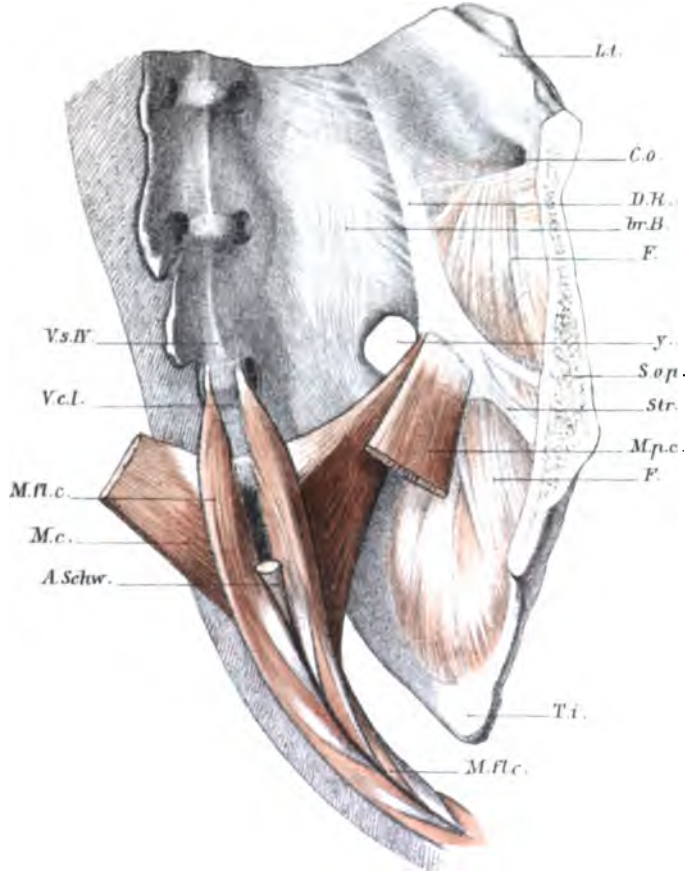
Karl Lartschner

Lith Anst v Th Bannwarth Wien



Karl Lartschneider del.

9.



2/3

Karl Lartschneider del

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. VIII. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

XIX. SITZUNG VOM 10. OCTOBER 1895.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, begrüsst die Classe bei Wiederaufnahme der Sitzungen nach den akademischen Ferien und heisst das neueingetretene Mitglied Herrn Prof. C. Grobben herzlich willkommen. Zugleich begrüsst derselbe Herrn Dr. Melchior Treub, Director des botanischen Gartens in Buitenzorg (Java), welcher die Sitzung als Gast mit seiner Anwesenheit beehrt.

Hierauf gedenkt der Vorsitzende der Verluste, welche die kaiserl. Akademie und speciell diese Classe seit der letzten Sitzung durch den Tod einiger hochverdienter Mitglieder erlitten hat, und zwar des ausländischen Ehrenmitgliedes Louis Pasteur in Paris (gestorben am 28. September l. J.); des inländischen correspondirenden Mitgliedes Prof. Moriz Willkomm in Prag (gestorben am 26. August l. J.) und des ausländischen correspondirenden Mitgliedes Prof. Sven Ludwig Lovén in Stockholm.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide an diesen Verlusten durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Ferner theilt der Vorsitzende mit, dass die wissenschaftliche Expedition S. M. Schiff »Pola« in das Rothe Meer am 7. d. M. den Hafen von Pola verlassen hat und dass dieselbe vor ihrer Abfahrt auf telegraphischem Wege von der kaiserl. Akademie zu reichen Erfolgen beglückwünscht wurde.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus: Herr Prof. C. Grobben in Wien für seine Wahl zum wirklichen Mitgliede, Herr Prof. W. Wirtinger in Innsbruck für seine

Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede, und die Herren Professoren M. Berthelot in Paris und W. Engelmann in Utrecht für ihre Wahl zu ausländischen correspondirenden Mitgliedern dieser Classe.

Herr Prof. Dr. Ign. Klemenčič in Graz dankt für die ihm zur Fortsetzung seiner Untersuchungen über den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch oscillatorische Entladungen gewährte nochmalige Subvention.

Der Secretär legt ein im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Buchdruckerei H. Mercy in Prag übersendetes Exemplar des Werkes: »Columbretes« vor.

Im Laufe der akademischen Ferien sind folgende Publicationen der Classe erschienen:

Sitzungsberichte, Bd. 103 (1895), Abtheilung I, Heft III—IV (März—April); Abtheilung II. a., Heft III—IV (März und April) und V—VI (Mai—Juni); Abtheilung II. b., Heft V—VII (Mai—Juli); Abtheilung III, Heft I—V (Jänner—Mai).

Monatshefte für Chemie, Bd. 16 (1895), Heft VI (Juni), VII (Juli) und VIII (August).

Se. Excellenz der k. k. Minister für Cultus und Unterricht, Herr Dr. Paul Freiherr v. Gautsch, setzt die kaiserl. Akademie der Wissenschaften von der am 2. October l. J. erfolgten Übernahme der Geschäfte dieses Ministeriums in Kenntniss.

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss der Süsswasserfische der Balkan-Halbinsel«.

Ferner übersendet Herr Hofrath Steindachner eine Abhandlung des Herrn Friedrich Siebenrock, Custos-Adjuncten am k. k. naturhistorischen Hofmuseum in Wien, betitelt: »Das Skelet der *Agamidae*«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität

in Czernowitz von Herrn Georg Gregor: »Über die Einwirkung von Jodäthyl auf β-resorcylsaures Kalium«.

Das c. M. Herr k. u. k. Oberst des Armeestandes Albert v. Obermayer übersendet eine Abhandlung: »Über die Wirkung des Windes auf schwach gewölbte Flächen«.

Das c. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet vier Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Über die Hydrazone des Fluorenons und seiner Substitutionsproducte«, von Guido Goldschmiedt und Franz Schranzhofer.
2. »Über eine neue, aus dem Isobutylidenhydrazin gewonnene Base«, vom a. o. Prof. Carl Brunner.
3. »Über Papaveraldoxim«, von Dr. Robert Hirsch.
4. »Chemische Untersuchung der Samen von *Nephelium lappaceum* und des darin enthaltenen Fettes«, von Max Baczewski.

Herr H. Zukal in Wien übersendet die II. Abhandlung seiner Arbeit: »Morphologische und biologische Untersuchungen über die Flechten«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Geologische Untersuchungen im östlichen Balkan und abschliessender Bericht über seine geologischen Arbeiten im Balkan«, von Prof. Dr. Franz Toula an der k. k. technischen Hochschule in Wien.
2. »Zum Problem der Wärmetheorie«, von P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
3. »Über die analytische Form der concreten statistischen Massenerscheinungen«, von Dr. Ernst Blaschke, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem Laboratorium des Herrn Prof. Przibram in Czernowitz: »Zur Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutyrat«, von Carl Glücksmann.

Herr Dr. Friedrich Czapek, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit: »Über die Richtungsursachen der Seitenwurzeln und einiger anderer plagiotroper Pflanzentheile«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erzherzog Ludwig Salvator: »Columbretes«. Prag, 1895; 4°.

Tillo, A. v., Expedition der kaiserl. russischen Geographischen Gesellschaft. Beobachtungen der russischen Polarstation an der Lenamündung. I. Theil. Astronomische und magnetische Beobachtungen 1882—1884, bearbeitet von V. Fuss, F. Müller und N. Jürgens. Anhang: 1. Drei Porträts; 2. Beschreibung der Lena-Expedition von A. Bunge; 3. Zwei Karten; 4. Bilder und 5. Ein Plan. Petersburg, 1895, Folio.

XX. SITZUNG VOM 17. OCTOBER 1895.

Der Vorsitzende begrüsst das anwesende Mitglied Herrn Regierungsrath Prof. E. Mach, der nun durch seine Berufung nach Wien an den akademischen Sitzungen theilzunehmen in der Lage ist.

Das k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium »Marine-Section« theilt ein Telegramm des Commandos S. M. Schiffes »Pola« mit, laut welchem letzteres mit der wissenschaftlichen Expedition ins Rothe Meer am 15. d. M. Vormittag wohlerhalten in Port Said eingelaufen ist.

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter der kaiserl. Akademie übermittelt ein Exemplar der Regierungsvorlage des Staatsvoranschlages für das Jahr 1895, betreffend Capitel IX »Ministerium für Cultus und Unterricht«, ferner ein Exemplar des Allerhöchst sanctionirten Finanzgesetzes vom 27. Juli 1895.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Elisabeth-Gymnasium im V. Bezirk in Wien, übersendet folgende vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (12. Fortsetzung).

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung: »Über den Bau der Chorda dorsalis des *Amphioxus lanceolatus*.«

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Engelhardt B. de, Observations astronomiques, faites dans son Observatoire à Dresde. IIIème Partie. Dresden, 1895; 8°.

Haeckel E., Systematische Phylogenie der Wirbelthiere *(Vertebrata)*. III. Theil des Entwurfes einer systematischen Phylogenie. Berlin, 1895, 8°.

Jahrbuch der organischen Chemie, herausgegeben von Gaetano Minunni (Palermo). Erster Jahrgang, 1893. Mit einem Vorwort von Ernst v. Meyer (Dresden). Leipzig, 1896; 8°.

Reber J., des Johann Amos Comenius Entwurf der nach dem göttlichen Lichte umgestalteten Naturkunde und dessen beide physikalischen Abhandlungen: »Untersuchungen über die Natur der Wärme und der Kälte« und »Descartes mit seiner Naturphilosophie von den Mechanikern gestürzt.« Giessen, 1895; 8°.

Über den Bau der Chorda dorsalis des Amphioxus lanceolatus

von

V. v. Ebner,

w. M. k. Akad.

(Mit 4 Tafeln.)

Die Chorda dorsalis des *Amphioxus* ist so oft Gegenstand eingehender histologischer Untersuchungen gewesen, dass man glauben sollte, es könne über die wesentlichen Punkte kein Zweifel mehr bestehen. Johannes Müller (2) hat bereits erkannt, dass die Chorda des *Amphioxus* im Gegensatze zur Chorda anderer Wirbelthiere aus faserigen Plättchen aufgebaut ist und hebt ausdrücklich hervor, dass sich *Amphioxus*, abgesehen von einer Reihe anderer Unterschiede, »durch den gänzlich abweichenden Bau der Chorda dorsalis« von den Cyclostomen unterscheide. Die überwiegende Mehrzahl der späteren Untersucher konnte diesen Satz bestätigen. In neuerer Zeit hat jedoch Lwoff (20) eine Arbeit veröffentlicht, in welcher er, im Gegensatze zu J. Müller, den Satz aufstellte: »Die Chorda ist bei *Amphioxus* ebenso gebaut, wie bei den übrigen Wirbelthieren«. Vor Kurzem ist nun eine unter Leitung Hatschek's ausgeführte Untersuchung von H. Joseph (30) erschienen, in welcher die diesen Satz stützenden Angaben Lwoff's widerlegt werden.

Meine Untersuchungen wurden im Laufe des verflossenen Frühjahrs und Sommers im Anschlusse an die Studien über die Chorda der Cyclostomen und von *Acipenser* ausgeführt und es kam hiezu theils frisches, aus der zoologischen Station in Neapel bezogenes, theils in verschiedenen Härtungsflüssig-

keiten fixirtes Material von 20—45 *mm* langen Thieren in Verwendung.

Meine Befunde stimmen in der Ablehnung der principiellen Behauptungen Lwoff's mit den Resultaten Joseph's überein; in einigen Einzelheiten jedoch kam ich zu anderen Anschauungen.

Da Joseph eine ausführliche Besprechung der ziemlich umfangreichen Literatur über die Chorda des *Amphioxus* gegeben hat, darf ich wohl von einer solchen absehen und sofort auf die Darlegung meiner Untersuchungen, unter gelegentlicher Bezugnahme auf die Befunde anderer Autoren, eingehen und mich begnügen, die citirten Schriften am Schlusse anzuführen.

Die von den ersten Untersuchern der *Amphioxus*-Chorda, Goodsir (3) und Joh. Müller (2), angewendete Methode zum Nachweise der eigenthümlichen Platten muss heute noch als eine vorzügliche bezeichnet werden, und niemand, der das Isolationsverfahren anwendet, wird zweifeln, dass in der That, wie Goodsir sich ausdrückt, die *Amphioxus*-Chorda aus Plättchen aufgebaut ist, die wie eine Geldrolle geordnet sind. Nur die einseitige Anwendung der Schnittmethoden kann diese Thatsache übersehen lassen. Schneidet man von einem kurze Zeit in Thymolwasser macerirten *Amphioxus* ein Stück des Rumpfes ab und presst mit der Pincette die Chordascheide, so tritt der Inhalt als eine zusammenhängende, übrigens leicht der Quere nach spaltbare Säule hervor. Schüttelt man ein Stück dieser Säule in einer Eprouvette mit Wasser, so zerfällt sie in eine grosse Zahl von elliptischen Plättchen, welche den Enden der grossen Axe entsprechend einen seichten Ausschnitt zeigen. Die grosse Axe der Ellipse liegt in der Medianebene des Thieres; die beiden Ausschnitte entsprechen daher der dorsalen und ventralen Seite der Chordaplättchen. Untersucht man dieselben mikroskopisch, dann sieht man, dass in der Regel nicht einzelne feinste Plättchen, sondern Gruppen von solchen vorliegen; doch ist von Wichtigkeit, dass gar nicht selten ganz dünne, auch bei stärkeren Vergrösserungen als einfach sich erweisende Lamellen durch die Methode des Schüttelns sich isoliren lassen. Dass in der Regel die Plättchen in Gruppen isolirt werden, hat Anlass zu der Annahme gegeben, dass

dieselben untereinander durch eine Kittsubstanz verbunden seien; allein der Grund der relativen Schwierigkeit, einzelne Plättchen zu isoliren, ist ein anderer.

A. Schneider (14) hat die wichtige, von späteren Untersuchern, mit Ausnahme von Joseph, übersehene Thatsache festgestellt, dass die Chordaplättchen in ihrer Gesammtheit von einer zarten Membran — Elastica interna — umgeben sind, in welche der Rand der Plättchen direct übergeht. Schneider stellte diese Membran durch Kochen der Chorda in Eisessig dar, in welchem die Elastica unlöslich ist, während die faserige Chordascheide sich löst. Presst man nun den Chordainhalt aus der Cordascheide heraus, so bleibt diese Membran grossentheils an demselben haften und erschwert beim Schütteln die Isolirung der einzelnen Plättchen, indem sie dieselben an den Rändern untereinander festhält. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht, ausser dem an Schnitten feststellbaren Zusammenhange der Chordaplatten mit der Elastica interna, der Umstand, dass nach längerer Maceration in Wasser, durch welche die Elastica zerstört wird, die Chordaplättchen so leicht auseinanderfallen, dass es nicht mehr gelingt, zusammenhängende Säulen aus der Chorda herauszudrücken. Freilich bleiben auch dann noch häufig Gruppen von Plättchen in Zusammenhang, was indessen durch rein mechanische Adhäsion erklärlich scheint. Eine die Flächen der Plättchen verbindende Substanz ist dagegen nicht nachweisbar; zwischen den Plättchen ist, abgesehen von den später zu besprechenden Zellen, bis an die von Schneider entdeckte Membran wohl nur eine den sehr engen Spaltraum erfüllende Flüssigkeit.

Der von Lwoff behauptete Aufbau der Plättchen aus stark abgeplatteten Zellen, deren auf den Sagittalschnitt 6—7, auf den Frontalschnitt 2—3 kommen sollen, beruht, wie auch Joseph betont, auf Trugbildern, wie sie in Folge von Verbiegungen und theilweisem Aneinanderkleben der Plättchen an Schnitten zu sehen sind. Bei genauer Untersuchung gut gefärbter Schnitte mit starken Vergrösserungen kann man indessen auch auf diesem Wege sich überzeugen, dass überall die Platten ohne Unterbrechung von einer Wand der Chordascheide bis zur entgegengesetzten ziehen.

Joseph unterscheidet Plattenbündel und Elementarplatten. Unter ersteren versteht derselbe Gruppen von Chordaplatten, welche theilweise miteinander verklebt sind. Ich glaube nicht, dass die Plattenbündel als solche in vivo existiren, da die Insertionsstellen der Platten an der Elastica überall annähernd gleich weit von einander entfernt sind, anderseits die Zahl der zu einer Gruppe verklebten Platten eine ausserordentlich schwankende und die Abgrenzung der Gruppen eine keineswegs scharfe ist.

Was nun den feineren Bau dieser Platten anbelangt, so ist derselbe ein höchst eigenthümlicher und vom Bau der Membranen der Chordazellen anderer Thiere wesentlich verschieden. Das letzte Structurelement der Platten sind, wie bereits J. Müller (2) hervorhob, feine Fasern, welche in transversaler Richtung ziehen und nur an dem dorsalen und ventralen Ausschnitt der Platte eine leichte Krümmung zeigen. Die Existenz dieser Fasern ist insbesondere von Marcusen (5) und später von Stieda (9) an sagittalen Längsschnitten, an welchen man dieselben als Punkte sieht, sichergestellt. Diese Fasern zeigen eine Eigenthümlichkeit, welche wohl von dem einen oder anderen Beobachter andeutungsweise gesehen, aber bisher nicht klar beschrieben worden ist. Die Fasern bestehen nämlich aus alternirend differenten Gliedern, ähnlich wie die Fibrillen von quergestreiften Muskeln. Diese alternirenden Glieder lassen sich aber an einfach durch Maceration isolirten Plättchen kaum erkennen, treten aber sehr deutlich hervor, wenn die Plättchen mit Congo oder auch mit Eosin oder Hämalaun gefärbt werden. Es zeigen dann die Plättchen ein sehr zierliches Ansehen, von welchem Fig. 2, 4, 5 und 6 ein annäherndes Bild gibt. Die gefärbten Antheile der Fasern finden sich in der Regel zunächst am rechten und linken Seitenrande der Plättchen, ferner in 4 bis 10 weiteren, im Ganzen also 6—12 Streifen, welche in zickzackförmigem Verlaufe und unter theilweisem Zusammenfliessen die Platte in dorso-ventraler Richtung durchziehen. Gegen die dorsalen und ventralen Ausschnitte der Platte nimmt die Zahl der gefärbten Streifen durch Zusammenfliessen derselben ab.

Die Maximalzahl der Streifen nimmt mit der Länge des Thieres zu; so finde ich bei 45 *mm* langen Thieren in der Mitte zwischen dorsalem und ventralem Rande der Platte im Ganzen 10—12 gefärbte Streifen, während ich bei 20—30 *mm* langen Exemplaren dort nur 7—9 zähle. Die Maximalzahl der Streifen nimmt ferner auch bei grösseren Thieren gegen das rostrale und caudale Ende der Chorda ab und beträgt hier nur mehr 6—7.

Da sich die Platten in transversaler Richtung in Fasern spalten lassen, besitzt jede solche Faser eine der Anzahl der gefärbten Bänder der Platte entsprechende Gliederung in gefärbte und dazwischenliegende ungefärbte Abschnitte. Die durch Zerzupfen isolirten feinsten Fasern haben etwa eine Dicke von 1 μ; es ist jedoch zu bemerken, dass die gefärbten Abschnitte etwas dicker erscheinen, als die ungefärbten. Gefärbte und ungefärbte Abtheilungen gehen ohne scharfe Grenze ineinander über; dagegen bemerkt man an isolirten Plattenstücken nicht selten in den ungefärbten Theilen eine körnige Linie, in welcher die Fasern aneinanderstossen, als ob sie aus Abtheilungen beständen, und bei Isolationsversuchen brechen die Fasern gerade in diesen Linien oft auf grössere Strecken so ab, dass dadurch bandartige Stücke entstehen (Fig. 3). Die gefärbten Faserantheile sind im Mittel etwa 16 μ lang, die ungefärbten meistens etwas länger.

Sehr bemerkenswerth ist nun ferner, dass die Fasern der Chordaplatten positiv einaxig doppelbrechend sind, aber nur in ihren färbbaren Abschnitten; dagegen isotrop in den nicht färbbaren Gliedern. Es ist dies eine weitere Ähnlichkeit dieser Fasern mit quergestreiften Muskelfasern. Untersucht man eine isolirte Chordaplatte oder auch eine Gruppe übereinanderliegender Plättchen zwischen gekreuzten Nicols, so erhält man ein prächtiges Farbenbild namentlich bei eingelegter Gypsplatte Roth I. *O.* (Fig. 1). Die doppelbrechenden (färbbaren) Bänder erscheinen bei diagonaler Stellung der Ellipsendurchmesser der Platte hell, und zwar in steigender Farbe, wenn die kurze, in sinkender Farbe, wenn die lange Ellipsenaxe mit der ersten Mittellinie der Gypsplatte zusammenfällt. Bei orthogonaler Stellung der Ellipsendurchmesser erscheint die ganze Platte — wie schon Kossmann gesehen — dunkel, beziehungsweise in der Farbe des Gyps-

grundes. Da die genannten Erscheinungen nicht nur an einzelnen Platten, sondern auch an Sätzen von 3—5 Chordaplatten noch sehr scharf zu sehen sind, muss in aufeinanderfolgenden Platten der Wechsel von doppelt- und einfachbrechenden Faserabtheilungen fast genau übereinanderfallen. Dass die optische Axe der Fasern der Chordaplatten, wie bei Bindegewebs- und Muskelfasern in die Längsrichtung fällt, lässt sich durch Beobachtung zusammenhängender Säulen von Platten zwischen gekreuzten Nicols feststellen. Blickt man auf eine solche Säule, während sie auf der rechten oder linken Seitenfläche liegt, so wirkt sie neutral bei jeder Stellung. Legt man aber die Säule auf ihre dorsale oder ventrale Fläche, so wirkt sie energisch optisch positiv in Bezug auf ihre Queraxe. Natürlich sind die letztgenannten Erscheinungen nur dort ganz rein zu sehen, wo die Platten vollständig vertical stehen, was allerdings nur ausnahmsweise der Fall ist, wenn man die isolirte Chorda in Wasser auf den Objectträger legt. Dass die Fibrillen der Chordaplatten doppelbrechend sind, hat bereits Kossmann (10) ziemlich genau untersucht; er hat insbesondere auch festgestellt, dass der Querschnitt derselben im sagittalen Durchschnitte der Chordaplatten isotrop ist. Dagegen gibt er eine unzutreffende Erklärung für die durch das Alterniren einfach- und doppelbrechender Fibrillenglieder bedingten Erscheinungen, indem er sagt: »Ist die Fibrille ein wenig spiralig gedreht, wie dies bei Zerrungen durch ein zu stumpfes Messer leicht geschieht, so wechseln in ihr doppelt brechende und einfach brechende Strecken mit einander ab«. Da die Erscheinung an durch Schütteln isolirten Platten zu sehen ist, kann selbstverständlich von künstlichen spiraligen Drehungen, welche übrigens die fraglichen Erscheinungen nicht zu erklären vermöchten, keine Rede sein.

Es handelt sich nun zunächst um die Natur der Fasern der Chordaplatten. Man könnte mit Rücksicht auf die Zusammensetzung derselben aus abwechselnden Gliedern von verschiedener Beschaffenheit an quergestreifte Muskeln denken; namentlich, wenn die von Julia Platt (22) ausgesprochene Vermuthung richtig wäre, dass durch die von W. Müller (8) entdeckten Löcher an der dorsalen Seite der Chordascheide Nervenfasern aus dem Rückenmarke in das Innere der Chorda

hineintreten. Diese letztere Vermuthung ist übrigens, wie später gezeigt werden soll, entschieden unrichtig, und was die aus den eben mitgetheilten Befunden sich ergebende Ähnlichkeit der Fasern der Chordaplatten mit quergestreiften Muskeln anbelangt, so ist diese doch nur eine ganz oberflächliche. Die differenten Abschnitte sind verhältnissmässig sehr lang und gehen ohne scharfe Grenze in einander über. Ferner ist der zickzackförmige Verlauf und das an vielen Stellen zu bemerkende Zusammenfliessen der durch die doppelbrechenden, färbbaren Abschnitte der Fasern gebildeten Bänder der Chordaplatten ohne Analogie mit den echten Muskelblättern des *Amphioxus*. Endlich ist das chemische Verhalten der Fasern wesentlich verschieden von jenem der Muskelfasern. Gegen Säuren und Alkalien sind sie resistent; sie quellen in kalter Essigsäure und in verdünnter Kalilauge kaum merklich; erst beim Erwärmen in diesen Reagentien lösen sich die Platten theilweise auf, wobei stellenweise Bänder isolirt werden, welche den doppelbrechenden färbbaren Faserabschnitten entsprechen. Es handelt sich um Fasern eigenthümlicher Art, die weder Muskelfasern, noch leimgebende, noch elastische Fasern sind. Kossmann hat die Fasern der Chordaplatten des *Amphioxus* in Parallele gestellt mit der Faserscheide der Acipenseriden und die Chordascheide des *Amphioxus* mit der Elastica derselben. Abgesehen von den entwicklungsgeschichtlichen Thatsachen ist aber dieser Vergleich aus rein histologischen Gründen unzulässig; denn die Faserscheide der Acipenseriden ist echtes leimgebendes Gewebe. Dass die Fasern der Chordaplatten des *Amphioxus* weder aus leimgebender noch aus elastischer Substanz bestehen, geht mit Sicherheit aus der Thatsache hervor, dass weder durch Carbolsäure noch durch andere Phenole die Doppelbrechung dieser Fasern umgekehrt wird, während dies, wie ich früher nachgewiesen habe, bei leimgebenden und elastischen Fasern der Fall ist (26). Die Fasern verhalten sich in dieser Hinsicht ganz so wie die Fasern, beziehungsweise Membranen der Chordazellen der Cyclostomen und Acipenseriden.

Nebst den faserigen Chordaplatten kommt beim *Amphioxus* eine zweite Art von Platten vor, welche homogen erscheint. Diese lassen sich sowohl als isolirte Platten von der Form der

faserigen durch Schütteln der macerirten Chorda in Wasser darstellen, als auch an Schnitten nachweisen. Sie sind äusserst dünn und, ohne Färbung untersucht, völlig homogen. In den faserigen Platten sieht man da und dort zwischen Bündeln der Fasern spaltförmige Lücken (Fig. 3 und 5), welche sich bei schwacher Vergrösserung wie kurze, dunkle, transversal gestellte Striche darstellen, und früher wiederholt fälschlich als Zellkerne angesehen wurden; die zweite Art von Platten zeigt weder Fasern, noch auch diese Spalten. An mit Congoroth gefärbten Isolationspräparaten erscheinen aber auch an diesen homogenen Platten schwach gefärbte Streifen, welche sich wie Abdrücke der zickzackförmig verlaufenden, doppelbrechenden Bänder der faserigen Platten ausnehmen; doch kann man auch bei starker Vergrösserung ausser der Färbung keine weitere Structur an diesen homogenen Platten nachweisen. An Schnittpräparaten sind die homogenen Platten nur an Sagittalschnitten erkennbar (Fig. 8 *H*). An diesen zeigen sich nämlich die faserigen Platten deutlich aus einer Reihe von Punkten — den Querschnitten der Fasern — zusammengesetzt, während die homogenen Platten, wie eine feine gleichmässige Linie sich darstellen. Die homogenen Platten lassen sich an den Sagittalschnitten nur dann sicher erkennen, wenn sie sich von den faserigen Platten, welchen sie in der Regel innig anliegen, abgehoben haben. Es ist daher nicht gut möglich über die Vertheilung dieser Platten etwas Genaueres auszusagen. Es kann sein, dass jeder Faserplatte eine homogene Platte anliegt; es wäre aber noch daran zu denken, dass die homogenen Platten ein Entwicklungsstadium der Faserplatten darstellen. Bei dem Längenwachsthum des Thieres muss ja wohl die Zahl der Platten zunehmen. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass man noch an grösseren, über 40 *mm* langen Thieren deutlich an Sagittalschnitten dickere und dünnere Faserplatten in ziemlich regelloser Folge erkennen kann. Indessen ist dies doch nicht beweisend, während die Annahme, dass jeder Faserplatte eine homogene Platte anliegt, durch folgende Beobachtung wahrscheinlich wird.

Macerirt man die Thiere lange Zeit in Wasser, so findet man keine homogenen Platten mehr. Durch die lange Maceration

sind dieselben eben so zu Grunde gegangen, wie die Elastica interna. Da nun die faserigen Chordaplatten an der Elastica sich inseriren, obwohl sie zweifellos aus einer von der Elastica verschiedenen Substanz bestehen, so wäre es denkbar, dass die homogenen Platten Fortsetzungen der Elastica auf die Oberfläche der faserigen Platten darstellen und als homogene, elastische Grenzhäutchen die feste Verbindung der Faserplatten mit der Elastica bewirken. Mit der Zerstörung der Elastica und der homogenen Platten durch Maceration stellt sich auch eine bemerkenswerthe Formveränderung der Faserplatten ein. Sie verlängern sich nämlich etwas in transversaler Richtung bei gleichzeitiger Verkürzung in dorso-ventraler Richtung, wodurch die ursprünglich elliptische Platte sich der Kreisform nähert, wie aus Fig. 2 im Vergleiche mit Fig. 4 und 5 zu ersehen ist.

Um die Anordnung der kernhaltigen Plasmakörper in der Chorda des *Amphioxus* klar zu machen und die wesentlichen Unterschiede derselben von der Chorda anderer Thiere besser hervortreten zu lassen, dürfte es zweckmässig sein, den Bau der Chorda der Cyclostomen und Acipenseriden, welchen wir als typisch für die niederen Wirbelthiere ansehen können, kurz zu besprechen.

Seit Schwann (1) sieht man mit Recht in der sogenannten Chordagallerte ein Gewebe, das einem Pflanzenparenchyme sehr ähnlich ist. Polygonale, grosse Zellen stossen dicht gedrängt aneinander. Die Membranen dieser Zellen sind ringsum geschlossen, sie sind gemeinsam für je zwei Nachbarzellen, nur selten sieht man in den Zwickeln, wo mehrere Zellen aneinanderstossen, Andeutungen von Mittellamellen und von Intercellularräumen. Die Membranen der Chordazellen sind doppelbrechend und von ziemlicher Festigkeit, bei den Cyclostomen sieht man die Membranen aus feinen Fasern zusammengesetzt. Der Hohlraum der Zelle ist zum grössten Theil von einer Flüssigkeit (Vacuole) erfüllt; der Plasmakörper der Zelle bildet nur einen dünnen, fein granulirten Überzug der inneren Fläche der Zellmembran und an einer etwas verdickten Stelle desselben befindet sich, ebenfalls der Membran innig anliegend, der Zellkern. Die Zellen sind bei den Cyclostomen in der Hauptsache radiär um die Axe der Chordagallerte orientirt; sie sind im Allgemeinen

in der Richtung der Längsaxe des Thieres etwas zusammengedrückt; nur in der Mitte der Chordagallerte sind die Zellen in der Richtung der Axe verlängert und stellen den sogenannten Chordastrang dar. Bei den Cyclostomen bildet der Chordastrang ein im Querschnitte rundliches Zellenbündel; bei *Acipenser* erscheinen die axial verlängerten Zellen des Chordastranges in Form eines, mit seinen Rändern transversal gestellten Bandes. An der Oberfläche sind die radiär gestellten Zellen der Chordagallerte von einer bei jungen Thieren mehr platten, bei älteren mehr cylindrischen Schicht von nicht vacuolisirten, kleineren Zellen bedeckt, welche gegen die Chordagallerte hin noch Membranen besitzen, an ihrer freien, gegen die Chordascheide gewendeten Fläche aber mit einem eigenthümlichen cuticularen Saume versehen sind. Diese, von der Oberfläche gesehen, wie ein Epithel sich darstellende Schicht, wird seit Leydig's (4) und Gegenbaur's (5) Untersuchungen allgemein als Chordaepithel bezeichnet. Von Chordaplatten kann bei einer solchen typischen Chorda keine Rede sein. Durchgehende, glatte Platten durch Schütteln aus einer solchen Chorda zu isoliren ist in Folge der Anwesenheit des Chordastranges selbstverständlich unmöglich; überhaupt ist die Existenz von Platten und die Abwesenheit von allseitig geschlossenen, von Membranen umgebenen Zellhöhlen in der Chorda des *Amphioxus* ein so scharfer Unterschied gegenüber der Chorda anderer Thiere, dass in Folge dessen die Anordnung der Plasmakörper der Zellen eine wesentlich andere sein muss.

Um nun die Anordnung derselben klar zu machen, scheint es mir zweckmässig, zuerst die Räume zu schildern, welche im Bereiche der Chorda vorhanden sind. Wie bereits erwähnt wurde, stehen die Chordaplatten lateral direct in Continuität mit der von Schneider entdeckten homogenen Elastica interna. An gut in Hämalaun gefärbten Querschnitten färbt sich diese Haut sehr stark und es lässt sich dieselbe daher in ihrem Verlaufe im Umfange der Chorda verfolgen. Wie aus Fig. 6 und 7 zu entnehmen ist, liegt die Elastica interna bis an den dorsalen und ventralen Ausschnitt der Chordaplatten den Seitenrändern derselben innig an; am Rande der Ausschnitte aber verlässt die Elastica interna die Chordaplatten und folgt der Chordafaser-

scheide, mit der sie im ganzen Umfang der Chorda in inniger Berührung ist. Dadurch entsteht an der dorsalen und ventralen Seite der Chorda ein röhrenförmiger Raum, dessen Querschnitt (Fig. 6 und 7 Dr. und Vr.), wie der Durchschnitt einer Biconvexlinse sich darstellt und welcher einerseits von der Elastica interna und der ihr innig anliegenden Chordascheide, anderseits von den concaven Ausschnitten der Chordaplatten begrenzt ist. Diese röhrenförmigen Räume stehen nun überall in Verbindung mit den Spalten, welche zwischen den einzelnen Chordaplatten vorhanden sind. Eine besondere Complication besitzt der röhrenförmige Raum an der Dorsalseite der Chorda. Wie W. Müller (8) entdeckte, besitzt die Chordascheide an der Dorsalseite unter dem Rückenmarke zwei Reihen von Löchern (Fig. 7, 8, 10 und 16 L.). Dieselben stehen links und rechts von der Medianebene etwa 0·10—0·15 *mm* in transversaler Richtung von einander entfernt, während sie in longitudinaler Richtung ungefähr zu je 10 auf ein Myocomma in Distanzen von 0·06 bis 0·07 *mm* aufeinanderfolgen. Die Löcher der rechten und linken Seite sind in der Regel nicht correspondirend (Fig. 10 und 16). Ihr Durchmesser in transversaler Richtung beträgt ungefähr 25—40 μ, in longitudinaler Richtung dagegen 7—10 μ. Die Löcher sind, wie bereits Joseph gefunden hat, von der Fortsetzung der Elastica interna ausgekleidet, welche also in den Löchern blindsackförmige Ausstülpungen bildet, deren blindes Ende dem Rückenmarke dicht anliegt (Fig. 7 und 8). Von einem Übertritte von Fasern aus dem Rückenmarke in die Löcher finde ich weder an Sagittalschnitten, noch an Querschnitten eine Spur; es ist vielmehr das Rückenmark an der Stelle der Löcher, wie überall, mit Ausnahme der Nervenwurzeln, mit einer Limitans (Innenmembran des Rückenmarkes nach Joseph) bedeckt, welche an dieser Stelle der Elastica interna dicht anliegt. Die Löcher der Chordascheide münden in das dorsale Chordarohr knapp an dem Winkel des linsenförmigen Querschnittes.

Die beschriebenen Chordaräume sind nun zum Theile von Zellen des sogenannten Müller'schen Gewebes ausgekleidet; enthalten aber noch andere Formelemente, nämlich Fasern, welche theils an die Chordaplatten sich anlegen, theils völlig unabhängig von denselben verlaufen. Erstere Fasern kann man an

Querschnitten (Fig. 7) und Sagittalschnitten besonders deutlich sehen (Fig. 8 und 9 F.). Die letzteren stellen zwei Systeme von Longitudinalfasern dar, von welchen das eine an der Dorsalseite das andere an der Ventralseite der Chorda knapp nach innen von der Elastica interna verläuft.

Das dorsale Längs-Fasersystem (Ligamentum longitudinale internum Joseph) ist stärker entwickelt, als das ventrale; es nimmt fast die ganze Breite der dorsalen Wand des Chordarohres ein und reicht bis an den medialen Rand der Löcher der Chordascheide (Fig. 10 Dlf.). Wie bereits Lwoff (20) hervorhebt, ist dieses Fasersystem am deutlichsten an Frontalschnitten zu sehen. Die Fasern stellen sich als rein longitudinal verlaufende, ganz gerade gestreckte, dünne Fäden dar. Am Querschnitte erscheinen sie als eine Reihe rundlicher, punktirter Feldchen, welche der Innenseite der Elastica interna dicht anliegen (Fig. 7 Dlf.). Lwoff (20, 23) glaubt, dass diese Longitudinalfasern zum Stützsysteme des Rückenmarkes gehören und von dem Rückenmark aus durch die Löcher der Chordascheide an die dorsale Innenfläche der Chordascheide gelangen. Dies ist jedoch, wie bereits Joseph nachwies, eine Täuschung; die Fasern laufen neben dem medialen Rande der Löcher der Chordascheide vorbei, ohne in dieselben einzutreten.

Viel zarter, als die Longitudinalfasern der Dorsalseite der Chorda sind jene an der Ventralseite. Sie scheinen bisher gänzlich übersehen worden zu sein; Lwoff und Joseph sagen sogar positiv, dass an der Ventralseite keine Longitudinalfasern vorkommen. Ich sehe dieselben an Frontalschnitten von in Sublimat-Salpetersäure fixirten und mit Hämalaun und Eosin gefärbten Präparaten ganz scharf. Sie stellen aber ein schmäleres Band dar, als die dorsalen Fasern (Fig. 14 Vlf. mit Fig. 10 zu vergleichen) und sind an Querschnitten auch mit Immersion nicht so deutlich erkennbar, wie die dorsalen Längsfasern.

Ausser den beschriebenen Längsfasersystemen finden sich nun noch eigenthümliche Fasern, welche wie ein Pfropf die Löcher der Chordascheide ausfüllen (Fig. 7, 8 und 10 L.). Diese Fasern scheinen, analog den Fasern der Chordaplatten, von der Elastica interna zu entspringen, und zwar von dem Blindsacke derselben, welcher die Löcher der Chordascheide gegen das

Rückenmark verschliesst. Die Fasern füllen die Löcher der Chordascheide aus und dringen dann in transversalem und etwas gekrümmtem Verlaufe um die Ecke des linsenförmigen Querschnittes des dorsalen Chordarohres an die halbmondförmigen Ausschnitte der Chordaplatten heran und legen sich den Fasern der Chordaplatten so innig an, dass ihr weiterer Verlauf nicht mehr verfolgt werden kann (Fig. 7 L.).

Die zuletzt beschriebenen Fasern haben sehr verschiedenartige Deutungen erfahren. Während Moreau (12) die Löcher der Chordascheide als Blindsäcke darstellt, welche als Insertionsstellen der Chordaplatten zu betrachten sind, nehmen andere Autoren, wie Rolph (13), Lwoff (23) und Julia B. Platt (22) an, dass durch die Chordalöcher Fasern aus dem Rückenmarke in die Chorda eintreten. J. B. Platt geht in dieser Beziehung am weitesten, indem sie behauptet, an den fraglichen Löchern lägen ganz analoge Verhältnisse vor, wie an den Austrittsstellen der ventralen Spinalnerven. Mit Joseph muss ich diese Angabe als unrichtig bezeichnen.

Bekanntlich zeigen die dorsalen und ventralen Spinalnerven des *Amphioxus* ein sehr verschiedenes Verhalten. Während die ersteren als compacte Bündel, auf welche sich die Rückenmarksscheide fortsetzt, das Rückenmark verlassen (Fig. 6, Dsp.), treten die ventralen Nerven in Form von feinen Fasergruppen durch siebartige Löcher in der Rückenmarksscheide hindurch, ein Verhalten, das von J. V. Rohon (16) wohl zuerst gut dargestellt wurde. An den mir vorliegenden Frontalschnitten von *Amphioxus* lässt sich nun an allen ventralen Nerven der Austritt der Fasern deutlich erkennen, während an keinem einzigen Loche der Chordascheide, weder an Quer-, noch Sagittal-, noch Frontalschnitten ein Durchschnitt von Fasern aus dem Rückenmarke zu sehen ist. J. B. Platt macht ferner die leicht widerlegbare Angabe, dass die durchtretenden Fasern von grossen, seitlich vom Centralcanal des Rückenmarks gelegenen Zellen stammen, welche Gruppen von Fortsätzen abgeben, die zuerst rein ventral, dann an der Oberfläche des Rückenmarkes zu den Öffnungen der Chordascheide verlaufen. Es ist kein Zweifel, dass diese Zellen Ependymzellen sind, welche, an der Oberfläche des Rückenmarkes sich verbreiternd, an der Limitans

enden. Rohde (19) hat diese Elemente als Stützzellen beschrieben und gut abgebildet. An den mir vorliegenden Präparaten sind diese Zellen durch ihre starke Eosinfärbung so scharf hervorgehoben, dass ihr Ende an der Oberfläche des Rückenmarkes deutlich gesehen werden kann. Dasselbe liegt sowohl an Quer-, als Sagittal- und Frontalschnitten eine beträchtliche Strecke von circa 40μ medial von den Löchern der Chordascheide (Fig. 6, 7 und 9 Epf.).

Joseph gibt an, dass die in Rede stehenden, ventral vom Centralcanal des Rückenmarkes absteigenden Ependymfasern gewöhnlich in drei Bündel, ein paariges auf jeder Seite und ein unpaariges in der Mitte gruppirt seien. Dies kann ich nun nicht finden; an Frontalschnitten des Rückenmarkes lässt sich leicht feststellen, dass die Faserbündel nur in zwei Reihen geordnet sind; jedoch, wie ja beim *Amphioxus* das Rückenmark überhaupt asymmetrisch ist, sind auch die Bündel der zwei Reihen häufig alternirend gestellt, seltener genau in derselben Querschnittsebene. Dies und der Umstand, dass einzelne Fasern der Bündel mitunter einen mehr gegen die Medianebene gerichteten Verlauf nehmen, kann bei der Untersuchung von Quer- und Sagittalschnitten zu der Täuschung Anlass geben, als ob drei Reihen von ventralen Bündeln der Ependymfasern vorhanden seien. Doch ist dies im Grunde ein für die vorliegende Frage nebensächliches Detail; die Hauptsache bleibt, dass die Fasern mit den Chordalöchern nichts zu thun haben.

Es ist mir ebensowenig als Moreau und Joseph zweifelhaft, dass die Ausfüllungsmasse der Lücken der Chordascheide gegen das Rückenmark blind abgeschlossen ist und weder mit Ependym-, beziehungsweise Gliafasern des Rückenmarks, noch mit Nervenfasern zusammenhängt.

Was nun die Natur der Fasern in den Chordalücken anbelangt, so ist zunächst zu betonen, dass dieselben nicht identisch sind mit den Fasern der Chordaplatten. Sie sind viel zarter als die letzteren, färben sich in Eosin fast gar nicht, während sowohl die Fasern der Chordaplatten, als die am dorsalen Rande der Chordaplatten vorkommenden, an Sagittalschnitten deutlich hervortretenden Einzelfasern, sowie endlich die früher besprochenen Longitudinalfasern an der Innenfläche der Elastica

sich in Eosin stark färben und durch ihr relativ stärkeres Lichtbrechungsvermögen auffallen. Joseph nimmt an, dass die Chordalücken »in ihrem lateralen, zugleich wegen ihrer Schieflage mehr ventralen Theile von den zahnförmigen Fortsätzen der Chordaplatten eingenommen« werden, während »der von den Platten freigelassene mediale, zugleich etwas dorsale Theil der Lücken von den faserigen Fortsätzen und von mehr spindelig geformten Zellen des Müller'schen Gewebes erfüllt wird«.

Dieser Darstellung kann ich nun nicht beistimmen. Zunächst muss ich entschieden in Abrede stellen, dass irgend ein Theil der eigentlichen Chordaplatten in die Lücken eintritt. Es ist dies ja schon a priori nicht wahrscheinlich, da die überwiegende Zahl der Chordaplatten in gar keiner Beziehung zu den Chordalücken steht. An Frontalschnitten kann man häufig gleichzeitig die Chordalücken und die Ränder der Chordaplatten wahrnehmen (vergl. Fig. 10) und die Chordaplatten abzählen. Ich finde nun im Mittel aus zehn Zählungen, dass zwischen je zwei Chordalücken im Mittel 18 Chordaplatten im Maximum 20, im Minimum 14 sich fanden, während auf den Bereich einer Chordalücke höchstens 3—4 Platten entfielen. Für die weit überwiegende Mehrzahl der Platten ist also von vornherein klar, dass sie keine directe Fortsetzung in die Chordalücken hinein haben können. Es zeigt aber auch die directe Beobachtung an Quer- und Sagittalschnitten, insbesondere aber an letzteren (Fig. 8), dass niemals eigentliches Plattengewebe im Bereiche der Löcher der Chordascheide sich findet. Die Platten finden die seitliche Befestigung ihres dorsalen Randes sämmtlich lateral von den Chordalücken.

Aber auch bezüglich des Restes der Ausfüllungsmasse kann ich mich mit Joseph nicht ganz einverstanden erklären. Die Fasern, welche den Pfropf der Chordalücken darstellen, sind nicht einfache Zellenausläufer, als welche sie bei starker Vergrösserung ebenso feinkörnig erscheinen müssten, wie die protoplasmatischen Ausläufer der Zellen des Müller'schen Gewebes; die glatten Fasern sind vielmehr besonderer Art und zu den Zellen in ganz analogen Beziehungen, wie die Fasern der Chordaplatten oder die Longitudinalfasern des dorsalen und ventralen Chordaraumes. Die Fasern des Pfropfes der Chorda-

lücken sind einerseits im festen Zusammenhange mit dem Blindsacke der Elastica interna, anderseits gehen sie eine feste Verbindung mit den benachbarten Chordaplatten ein. Die Zellen, welche im Bereiche der Fasern gelegen sind, befinden sich auf und zwischen denselben; im eigentlichen Blindsack habe ich niemals einen Zellkern mit Sicherheit erkennen können.

Insoferne die Chordaplatten überall fest mit der Elastica interna verbunden sind, sind natürlich die Blindsäcke der Elastica mit den darin gelegenen Faserpfröpfen für die Befestigung des Chordainhaltes nicht ohne Bedeutung, doch kann von einer eigentlichen Insertion der Chordaplatten in den Lücken keine Rede sein.

Die zelligen Elemente der Chorda des *Amphioxus* finden sich bei über 40 *mm* langen Thieren vorzüglich im Bereiche des dorsalen und ventralen Chordarohres und zwischen den Randtheilen der Platten an der dorsalen und ventralen Chordaregion, fehlen aber in der Regel in der mittleren Region der Platten, sowie auch an den Randtheilen derselben, mit Ausnahme der bereits genannten Stellen (Fig. 6, Chk.).

An der Innenseite der Längsfasern des dorsalen Chordarohres findet sich, den Längsfasern dicht anliegend, feinkörniges, stellenweise vacuolisirtes Plasma, in welchem zahlreiche, etwa 4—5 μ lange Zellkerne eingelagert sind. Eine deutliche Sonderung von einzelnen Zellen konnte ich nicht wahrnehmen; man erhält den Eindruck, dass es sich um ein Syncitium von netzartiger Anordnung handle, in dessen Knotenpunkten Kerne eingelagert sind (Fig. 10 D. Mz., Fig. 7 die Zellen über Dr.).

Seit W. Müller's (8) Entdeckung der Zellen an der dorsalen und ventralen Chordaoberfläche wird dieses Müller'sche Gewebe meist als ein Reticulum aufgefasst, welches den dorsalen und ventralen Chordaraum durchsetzt und nach Rolph (13) auch zwischen die Chordaplatten hineinreicht. Anderer Meinung sind Kossmann (10) und Lwoff (20). Kossmann, der nur den dorsalen Chordaraum kennt, beschreibt denselben als erfüllt von blasigen, etwas in der Längsrichtung verlängerten Zellen, welche er als den Chordazellen anderer Thiere vergleichbare Elemente betrachtet, während er, wie bereits erwähnt

wurde, die Chordaplatten eine Pseudochorda nennt, welche der Faserscheide der Acipenserchorda zu vergleichen wäre. Lwoff, der die Chordaplatten als aus Membranen abgeplatteter Zellen bestehend betrachtet, beschreibt das dorsale und ventrale Müller'sche Gewebe als blasige Zellen, welche, ganz wie die Chordazellen anderer Thiere beschaffen, ohne irgend einen intercellulären Hohlraum, in directem Anschlusse an die Chordaplatten den Rest des von der Chordascheide umschlossenen Raumes vollkommen ausfüllen. Lwoff beruft sich zur Rechtfertigung seiner Darstellung insbesondere auf die Existenz von blasigen Hohlräumen in den zelligen Elementen und es lässt sich in der That nicht leugnen, dass das Müller'sche Gewebe sowohl an der Dorsalseite und vielleicht noch deutlicher an der Ventralseite der Chorda (Fig. 14 V. Mz.) gar nicht selten ziemlich scharf umgrenzte, rundliche Hohlräume, insbesondere an Frontalschnitten wahrnehmen lässt. Indessen kann man auch bei den stärksten Vergrösserungen durchaus nichts von Zellmembranen, wie sie an den Chordazellen von *Petromyzon* z. B. — schon bei Larven von 7 *mm* Länge — vorkommen, wahrnehmen; man sieht vielmehr überall die Vacuolen von feinkörnigem Plasma von derselben Beschaffenheit umrandet, wie es in unmittelbarer Umgebung der Zellkerne zu sehen ist. Es ist also ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem typischen Chordagewebe der Wirbelthiere dadurch gegeben, dass beim *Amphioxus* ein von Kernen durchsetztes Plasmanetz vorhanden ist. Dieses Plasmanetz gibt nun auch Fortsätze gegen das Innere des dorsalen und ventralen Chordaraumes ab, ohne jedoch in der Regel bei grösseren Thieren den concaven Rand der Chordaplatten zu erreichen. Seitlich setzen sich die Plasmanetze mit ihren Kernen auf die Oberfläche der Faserbündel fort, welche in die Lücken der Chordascheide eindringen und auf die Fasern, welche im Anschlusse an die Chordaplatten den dorsalen Chordaraum frei durchsetzen (Fig. 7). Weiter seitwärts findet man dann noch, wie man namentlich an Frontalschnitten deutlich sehen kann, kernhaltige Plasmakörper zwischen den Chordaplatten nahe an dem Ansatzpunkte derselben an die Elastica interna. Mit starken Vergrösserungen kann man nicht selten dünne Blätter körnigen Plasmas eine Strecke weit nach

einwärts verfolgen, wo sie sich dann an der Oberfläche einer Chordaplatte verlieren (Fig. 11, Chk.).

Ganz ähnlich (abgesehen von den besonderen Verhältnissen an den Lücken der Chordascheide), wie an der Dorsalseite der Chorda, ist das Verhalten der Plasmanetze auch an der Ventralseite (Fig. 14 und 15); doch kann man die zwischen den Rändern der Chordaplatten vorkommenden kernhaltigen Plasmablätter an der Ventralseite weiter dorsalwärts verfolgen, als an der Dorsalseite ventralwärts. Es kommen also Kerne in der Regel nur in den Regionen knapp unter der Chordascheide, und auch dies nicht überall, vor; doch gilt dies nur für grössere Thiere von mehr als 40 *mm* Länge; bei kleinen Exemplaren von 20 bis 30 *mm* Länge kommen regelmässig, wenn auch nicht sehr zahlreich, Zellkerne zerstreut, da und dort, an beliebigen Stellen zwischen den Platten vor und vereinzelt trifft man ab und zu auch bei grösseren Thieren Kerne mitten zwischen den Chordaplatten (Fig. 11).

Es zeigen also die zelligen Elemente der Chorda des *Amphioxus* wesentlich andere Verhältnisse als jene der Cyclostomen und der Acipenseriden etc. Während letztere in der Chordagallerte ein Gewebe besitzen, das morphologisch eine Analogie zeigt mit den von Cellulosemembranen umgebenen Zellen eines Pflanzenparenchyms, lassen sich die zelligen Elemente der Chorda des *Amphioxus* morphologisch vergleichen mit jenen, welche im fibrillären, insbesondere im lamellären Bindegewebe vorkommen. Man findet um die protoplasmatischen Zellen keine allseitig geschlossenen Membranen, dieselben stellen vielmehr netzartig verbundene oder platte, anastomosirende nackte, kernhaltige Plasmakörper dar, welche den zu Lamellen oder stellenweise zu strangartigen Zügen differenzirten Fasern anliegen. Da diese zelligen Elemente mit den Muskelkörperchen, Bindegewebskörperchen u. s. w. eine grosse Ähnlichkeit haben, wurden sie von Joseph ganz passend als Chordakörperchen bezeichnet.

Die Zellkörper liegen, wie im lamellären Bindegewebe, in Spalträumen, welche in den differenzirten Fasermassen gleichsam ausgespart sind. Wenn man die Spalten im Bindegewebe mit einigem Rechte dem Lymphsysteme zurechnen darf, kann man

Ray Lankester (17) beistimmen, wenn er insbesondere die an der dorsalen und ventralen Fläche der Chorda vorkommenden, röhrenförmigen Hohlräume als intrachordale Lymphkanäle bezeichnet.

So sehr nun der Bau der Chorda des *Amphioxus* von jenem der anderen Wirbelthiere verschieden ist, so darf man doch nicht so weit gehen, jede Homologie in Abrede zu stellen. Durch die Untersuchungen Kowalevsky's (7), Hatschek's (15) und Lwoff's ist sichergestellt, dass die erste Anlage der Chorda wesentlich ebenso erfolgt, wie bei anderen niederen Wirbelthieren. Kupffer's Untersuchungen über die Entwicklung von *Petromyzon Planeri* haben ferner die bemerkenswerthe Thatsache ergeben, dass der von Hatschek bei *Amphioxus* beschriebene, eigenthümliche Durchwachsungs-Process der Chordazellen, durch welchen, nach der Umbildung der Chorda in einen Strang, ein Stadium zu Stande kommt, in welchem die Chordazellen in transversaler Richtung von einer seitlichen Oberfläche der Chorda bis zur anderen reichen, auch bei *Petromyzon* in einem sehr frühen Entwicklungsstadium vorkommt. Während aber dieser Durchwachsungsprocess bei *Amphioxus* in wesentlicher Beziehung zur Bildung der Chordaplatten steht, stellt derselbe wohl bei *Petromyzon* nur ein Durchgangsstadium ohne bleibende Bedeutung dar.

Es tritt ferner bei *Amphioxus*, wie bei allen niederen Wirbelthieren eine Vacuolisirung der Chordazellen auf; aber während bei anderen Wirbelthieren an dieselbe sich die Membranbildung um die einzelnen Zellkörper anschliesst, muss man nach den Untersuchungen Hatschek's annehmen, dass bereits bei dem ersten Auftreten der Vacuolen der eigenthümliche Entwicklungsgang beginnt, welcher zur Bildung der Chordaplatten des *Amphioxus* führt, die nach Hatschek schon bei 1·1 *mm* langen Thieren mit einer Kiemenspalte deutlich sichtbar sind. Die über die Entwicklung der Chorda des *Amphioxus* vorliegenden Untersuchungen genügen übrigens bei Weitem nicht, um die eigenthümlichen histologischen Differenzirungen im Einzelnen klar zu legen.

Nicht mindere Schwierigkeiten, als die Vergleichung des eigentlichen Chordagewebes des *Amphioxus* mit jenem anderer

Wirbelthiere, bereitet trotz des relativ einfachen Baues die Chordascheide. Dieselbe besteht zunächst aus einer äusserst dünnen, homogenen, gegen Säuren und Alkalien resistenten Membran, der von Schneider entdeckten Elastica interna. Von dieser Membran war im Vorstehenden bereits mehrmals die Rede, da sie mit den Chordaplatten innig zusammenhängt und an der Umkleidung des dorsalen und ventralen Chordaraumes, sowie der Blindsäcke in den Lücken der Faserscheide der Chorda betheiligt ist. Die Existenz dieser Membran im Bereiche der Chordaplatten ist leicht nachzuweisen; an Sagittal- und Frontalschnitten löst sie sich nicht selten auf längere Strecken los und ist dann als ein kaum $0 \cdot 5\,\mu$ dicker Streifen im Zusammenhange mit den Chordaplatten zu sehen. (Fig. 12).

Nach aussen von der Elastica interna folgt nun die Chordascheide der Autoren, eine — wie bei den Cyclostomen und Acipenseriden — zellenlose Faserscheide, welche innig mit dem skeletbildenden Gewebe zusammenhängt, aber doch als eine selbständige Scheide der Chorda angesehen werden muss.

Wie schon J. Müller (2) und Goodsir (3) erkannten, besteht die Faserscheide aus circulär verlaufenden Faserbündeln; von den complicirten Faseranordnungen, wie sie von mir bei den Cyclostomen (27, 28) und bei *Acipenser* (29) nachgewiesen wurden, findet sich bei *Amphioxus* nichts; die Faserscheide hat eine Anordnung, wie sie bei *Ammocoetes* (28) nur bei der ersten Anlage gefunden wird.

Joseph lässt im Anschlusse an Klaatsch (24, I) die Faserscheide aus zwei spiraligen, sich durchkreuzenden Fasersystemen bestehen. Man überzeugt sich jedoch an der möglichst isolirten, aufgeschlitzten und allenfalls noch mit Eosin gefärbten Chordascheide, sowie an Schnitten, dass von eigentlichen Kreuzungen von Fasern keine Rede sein kann; es sind nur spitzwinkelige Verflechtungen der durch Spalten theilweise getrennten Bündel vorhanden, wie in einer Sehne (Fig. 16 und 17). Joseph behauptet auch, dass in der Faserscheide Züge von Längsfasern vorkommen und bildet einen solchen an einem Querschnitte in seiner Fig. 1 ab. Ich habe in der eigentlichen Chordascheide niemals Längsfasern gesehen.

Aufgehellte Schnittte sind im Allgemeinen zum Studium des Faserverlaufes in der Chordascheide wenig geeignet und führen leicht zu Täuschungen; dagegen erhält man an Isolationspräparaten, ferner an Schnitten von in Formalin gehärteten Thieren, welche in Wasser zur Untersuchung kommen, vortreffliche Bilder (Fig. 17). Über die Natur der Fasern der Chordascheide des *Amphioxus* stimme ich mit Schneider (14) überein und halte sie für leimgebend, obwohl der directe Beweis hiefür noch aussteht. Die Fasern verhalten sich mikrochemisch — beim Kochen, gegen Säuren und Alkalien, sowie bezüglich der Doppelbrechung bei Einwirkung von Phenolen, wie Bindegewebsfasern. Ich kann daher die Angabe von Klaatsch (24, III), der zufolge die Faserscheide gegen Säuren und Alkalien widerstandsfähig sein soll, nicht bestätigen. Es ist aber bemerkenswerth, dass die Fibrillen dicker sind, als die Fibrillen in der Faserscheide der Cyclostomen. Die völlige Isolirung der Faserscheide durch Maceration wollte nicht gelingen, ebensowenig kann man durch Schaben und Abstreifen die skeletbildende Schicht ganz von der Chordafaserscheide entfernen; es hängen also die Fasern der skeletbildenden Schicht innig mit der Chordafaserscheide zusammen. Eine Elastica externa, wie sie die Cyclostomen etc. besitzen, fehlt dem *Amphioxus* vollständig, und so wird es begreiflich, dass die Bindegewebsfasern der Skeletogenschicht an vielen Stellen untrennbar fest mit der Faserscheide der Chorda verwachsen sind.

Was nun die Löcher der Chordafaserscheide anbelangt, von welchen bereits wiederholt die Rede war, so stellen sich dieselben an der aufgeschlitzten und von den anhängenden Geweben möglichst befreiten Chorda wie Schlitze dar, welche an die Löcher der Habenula perforata einer Säugethierschnecke erinnern (Fig. 16, L.). Die circulär verlaufenden Fasern weichen an den Löchern auseinander um jenseits des Loches sich wieder aneinander zu legen. Ausser diesen eigenthümlichen Löchern kommen in der Faserscheide noch überall feine Spalten vor, welche die Bündel der Faserscheide von einander sondern. Von anderen Formelementen konnte ich in der Faserscheide nichts entdecken; insbesondere muss ich das von einigen

Autoren angegebene Vorkommen von Radiärfasern entschieden in Abrede stellen.

Was nun die Frage anbelangt, wie die Chordascheiden des *Amphioxus* mit jenen der Cranioten in Homologie zu bringen sind, gehen die Ansichten weit auseinander. Die Mehrzahl der Autoren betrachtet wohl die Faserscheide des *Amphioxus* homolog der Faserscheide der Cyclostomen etc. und hält unter den neueren Autoren Lwoff (20) an dieser Ansicht fest. Eine andere Meinung geht dahin, dass die Faserscheide des *Amphioxus* der Elastica (externa) der Cyclostomen etc. entspreche; es wurde diese Meinung wohl zuerst von Kossmann (10) vertreten. In neuerer Zeit hat C. Claus (25) in einer Abhandlung, in welcher er auf entwicklungsgeschichtlichem Wege den Nachweis führt, dass die Elastica externa der Haie von der Chorda und zwar bereits zu einer Zeit gebildet wird, wo noch kein Chordaepithel existirt, auch die Chordascheide des *Amphioxus* besprochen und dieselbe als eine mächtig entwickelte Elastica erklärt. Claus begründet diese Ansicht wesentlich damit, dass bei den Thieren, welchen eine zellenlose Faserscheide zukommt, dieselbe von dem Chordaepithel gebildet sei, während die Elastica von der Chorda selbst, vor dem Auftreten des Chordaepithels, abgesondert werde. Da nun *Amphioxus* niemals ein Chordaepithel besitze, müsse die von der Chorda selbst gebildete Scheide als Elastica betrachtet werden. Klaatsch, welcher früher (24, I) die Chordascheide des *Amphioxus* der zellenlosen Faserscheide der Cranioten homologisirt hatte, ist in neuester Zeit der Ansicht von Claus ebenfalls beigetreten (24, III).

So bestechend nun diese Auffassung ist, so stehen derselben doch gewichtige Bedenken entgegen. Zunächst hat es entschieden etwas Missliches, eine Scheide, welche sicher nicht aus elastischer Substanz besteht, sondern histologisch als Faserscheide bezeichnet werden muss, als Elastica zu benennen; immerhin müsste man die Berechtigung eines solchen Vorgehens zugeben, wenn wirklich die entwicklungsgeschichtliche Homologie sicher erwiesen wäre. Allein gerade dies ist durchaus nicht der Fall. Weder Claus noch Klaatsch berücksichtigten die Existenz der von Schneider entdeckten Elastica interna.

Klaatsch (24, III) behauptet gegen Hatschek (15), dass die Chorda des *Amphioxus* bereits eine Scheide besitze, ehe dieselbe von dem skeletbildenden Gewebe umwachsen ist. Die Richtigkeit dieser Angabe vorausgesetzt, wird es sich vor Allem darum handeln, ob diese von der Chorda so frühzeitig gebildete Scheide der Faserscheide, oder der Elastica interna Schneider's entspricht. Das letztere ist viel wahrscheinlicher, da ja die Elastica interna mit den Chordaplatten in Continuität steht und diese nach Hatschek schon sehr früh sich differenziren. Es wäre aber auch möglich, dass die Chorda zuerst die Faserscheide und dann die Elastica interna bildet. Aber auch in diesem Falle wäre dann eine Homologisirung beider Chordascheiden des *Amphioxus* mit der Elastica externa der Cranioten nicht mehr gerechtfertigt.

Es liegt aber auch noch die Möglichkeit vor, dass die Faserscheide des *Amphioxus* gar nicht von der Chorda selbst, sondern von dem skeletbildenden Gewebe abstammt, wie zuerst von Mihalkovics (11) angegeben wurde und wie auch Joseph annimmt. Für diese Vorstellung könnte man den innigen stellenweise, namentlich an der Abgangsstelle der neuralen und haemalen Bogen, nur gewaltsam zu lösenden Zusammenhang der Chordascheide und des skeletbildenden Gewebes geltend machen. Es ist jedoch sicher, dass die Chordafaserscheide des *Amphioxus* einen etwas anderen Bau besitzt, als das skeletbildende Bindegewebe; namentlich aus derberen, inniger sich verflechtenden Fasern besteht und an Schnitten überall scharf von dem skeletbildenden Bindegewebe sich abhebt. Es könnte nur auf direct entwicklungsgeschichtlichem Wege die Herkunft der Faserscheide der *Amphioxus*-Chorda erwiesen werden, was bisher nicht geschehen ist. So muss man denn wohl die Frage der Homologie der Chordascheiden des *Amphioxus* mit jenen der Cranioten noch als eine offene betrachten.

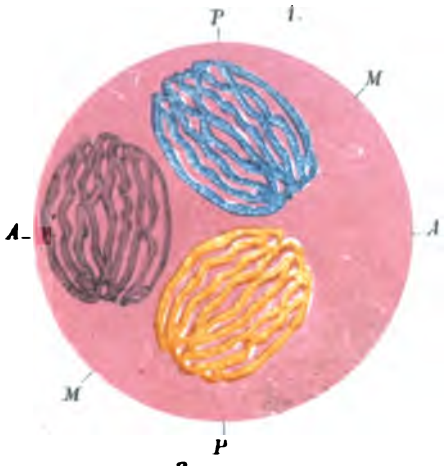
Ein künftiger Untersucher der Entwicklung der Chordascheiden des *Amphioxus* wird aber auch noch folgende Möglichkeit in Betracht ziehen müssen. An dem dorsalen und dem ventralen Chordarohre finden sich nach innen von Schneider's Elastica die früher besprochenen Züge von Längsfasern. Diesen wieder liegt eine Schicht von protoplasmatischen Zellen an, die

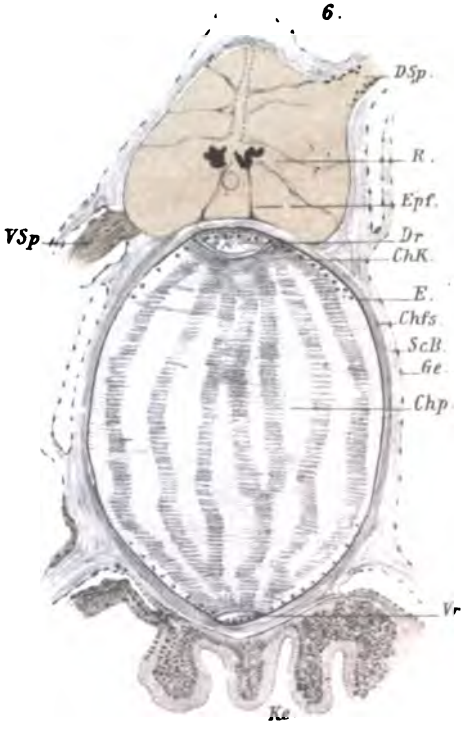
vielleicht als ein local entwickeltes Chordaepithel angesehen werden könnten, während die Chordaplatten mit den ihnen anliegenden Plasmakörpern gewissermassen den Chordazellen der Cranioten entwicklungsgeschichtlich homolog sind. Bei dieser Auffassung besässe dann der *Amphioxus* eine der Elastica externa der Cranioten homologe Scheide; dieselbe wäre aber nicht die Faserscheide des *Amphioxus*, sondern die Elastica interna Schneider's. Der Faserscheide der Cranioten würden dann als Rudimente die Längsfaserzüge an der dorsalen und ventralen Chordaröhre des *Amphioxus* homolog sein und das unter diesen Längsfasern liegende Zellenlager wäre homolog dem Chordaepithele der Cranioten. Bei dieser Vergleichung müsste dann allerdings die von den eigenthümlichen Löchern durchbohrte Faserscheide als nicht von der Chorda gebildet sich erweisen.

Diese Homologien sind möglich; sie werden sich aber vielleicht den entwicklungsgeschichtlichen Thatsachen gegenüber ebenso unhaltbar erweisen, wie die seinerzeit von Kossmann versuchte Vergleichung der Chordaplatten des *Amphioxus* mit der Faserscheide der Cranioten.

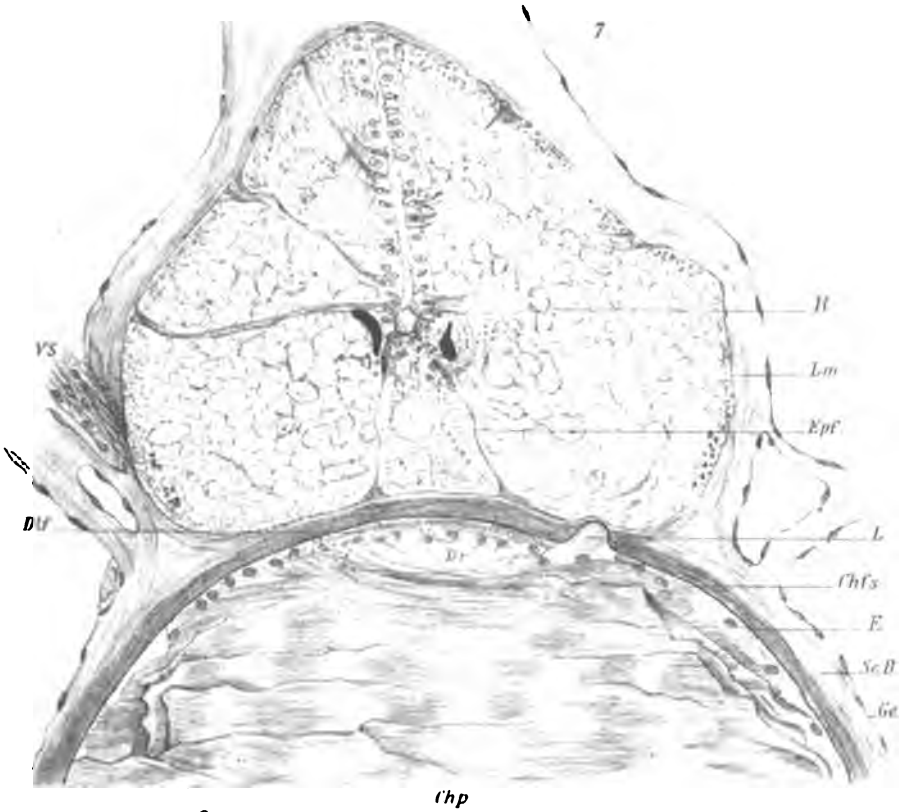
Bei der Vergleichung der Chordascheiden verschiedener Thiere hat Lwoff (21) und in ähnlicher Weise auch Joseph histologische und histogenetische Vorstellungen in einer Weise verwendet, welche leicht zu missverständlichen Auffassungen führen können. Beide stellen cuticulare und bindegewebige Chordascheiden in Gegensatz und identificiren cuticular mit von der Chorda gebildet und bindegewebig mit vom skeletogenen Gewebe gebildet, was durchaus nicht zulässig ist. Es gibt cuticulare Chordascheiden, welche aus Bindegewebe bestehen und es ist ein ganz unberechtigtes Vorurtheil, dass die Chordaepithelzellen nicht im Stande sein sollen, echte, leimgebende Substanz zu produciren. Die Faserscheide von *Petromyzon* und von *Acipenser* ist, wie ich direct nachgewiesen habe (27, 29), leimgebend und besteht aus fibrillärem, aber zellenlosem Bindegewebe.

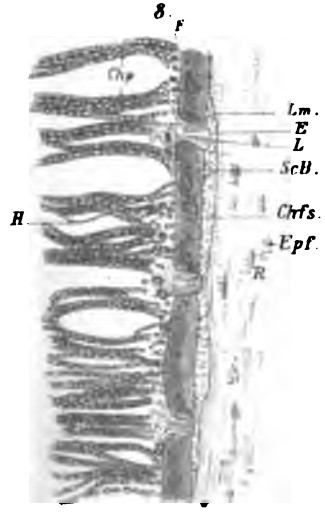
Für *Petromyzon* glaube ich ferner mit neuen Gründen nachgewiesen zu haben, dass die fast allgemein angenommene Ansicht, die Faserscheide stamme vom Chordaepithele, richtig ist

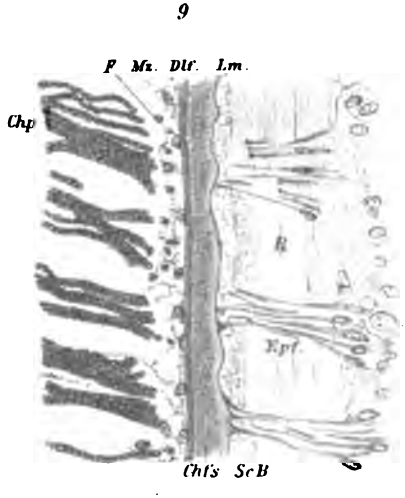




Autor del
Lith Anst v Th Bannwarth Wien.
Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. C IV. Abth. III. 1895.

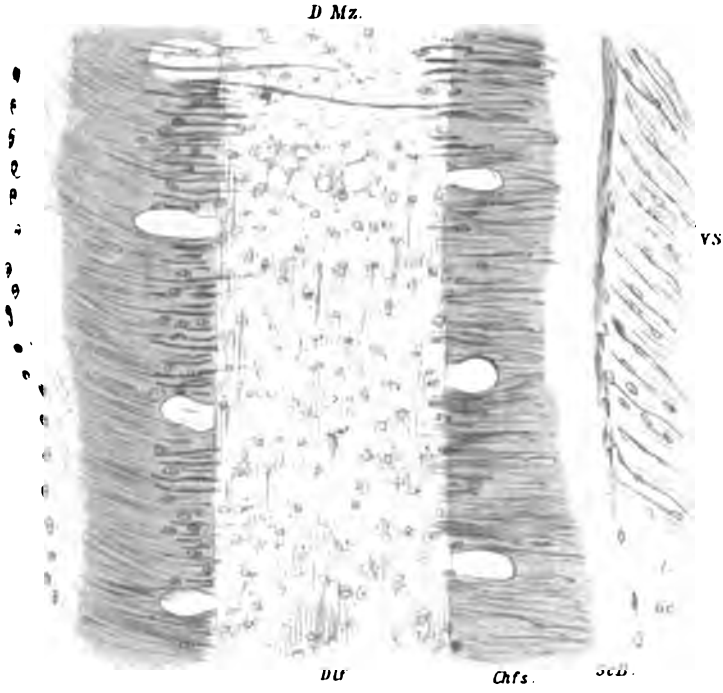




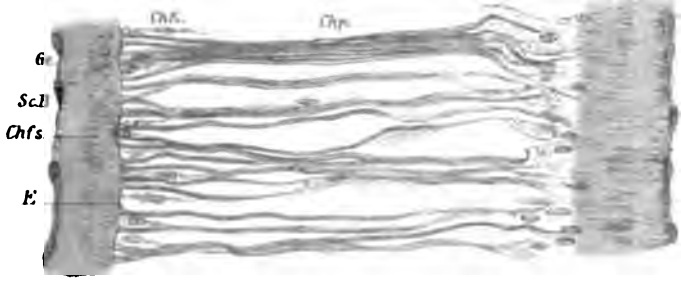


Autor del
Lith Anst v Th Bannwarth Wien
Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. C IV. Abth. III. 1895.

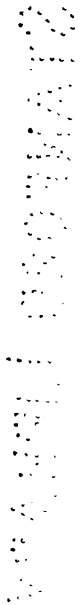
10

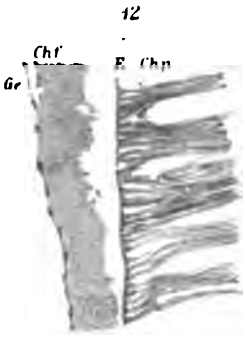


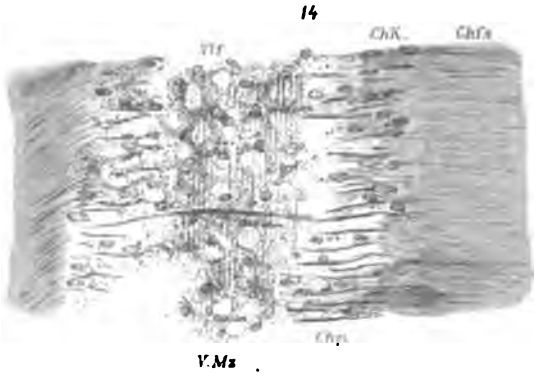
11

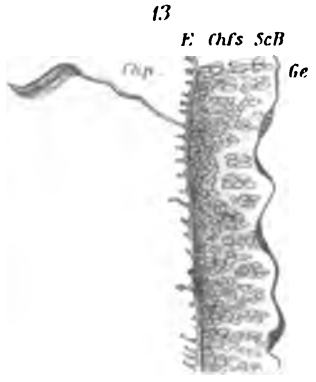


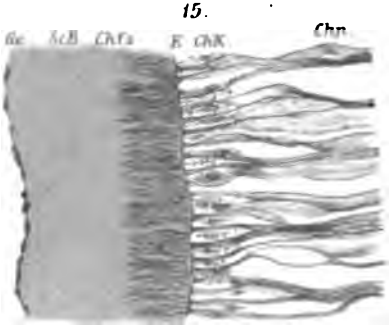
Autor del
Lith Anst v Th Bannwarth Wien
Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. CIV. Abth. III. 1895.

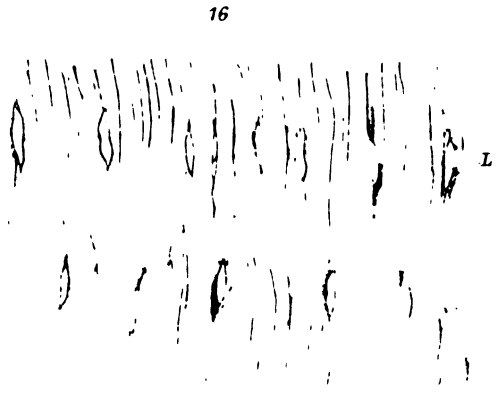












Autor del Lith Anst v Th Bannwarth Wien
Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. CIV. Abth. III. 1895.

(28). Es ist daher aus dem Umstande, dass die Faserscheide der *Amphioxus*-Chorda aus leimgebendem Bindegewebe besteht — was übrigens nicht in aller Strenge erwiesen ist — noch durchaus nicht der Schluss zu ziehen, dass dieselbe nicht von der Chorda selbst gebildet sein kann.

Verzeichniss der citirten Schriften.

1. Schwann Th. Mikroskopische Untersuchungen über die Übereinstimmung in der Structur und dem Wachsthum der Thiere und Pflanzen. Berlin, 1839.
2. Müller Joh. Über den Bau und die Lebenserscheinungen des *Branchiostoma lubricum* etc. Abhandlungen der königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus dem Jahre 1842. Berlin 1844).
3. Goodsir J. On the Anatomy of *Amphioxus lanceolatus*. Transactions of the royal society of Edinburgh. Vol. XV, S. 247 (1844).
4. Leydig F. Anatomisch-histologische Untersuchungen über Fische und Reptilien. Berlin, 1853.
5. Marcusen M. Sur l'anatomie et l'histologie du *Branchiostoma lubricum*. Comptes rendus de l'Acad. des sciences. T. 58, p. 479. Paris, 1864.
6. Gegenbaur C. Über die Entwicklung der Wirbelsäule des *Lepidosteus* etc. Jenaische Zeitschr. für Medicin und Naturwissensch. Bd. III, 1867.
7. Kowalevsky A. Entwicklungsgeschichte des *Amphioxus lanceolatus*. Mémoires de l'académie imp. des sciences de St. Pétersbourg. VIIe Sér. Tome XI, Nr. 4. 1867.
8. Müller Wilhelm. Über den Bau der Chorda dorsalis. Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften. Bd. VI, 1871.
9. Stieda L. Studien über den *Amphioxus lanceolatus*. Mémoires de l'académie impér. des sciences de St. Pétersbourg. VIIe Série. Tome XIX, Nr. 7, 1873.
10. Kossmann R. Bemerkungen über die sogenannte Chorda des *Amphioxus*. Verhandl. der physik.-med. Gesellsch. in Würzburg. N. F. VI. Bd., 1874.

11. Mihalkovics V. v. Wirbelsaite und Hirnanhang. Archiv f. mikroskopische Anatomie, Bd. XI, 1875.
12. Moreau C. Recherches sur la structure de la corde dorsale de l'*Amphioxus*. Bulletins de l'Académie royale des sciences etc. de Belgique, 2me Sér., T. 39, 1875, p. 312.
13. Rolph W. Untersuchungen über den Bau des *Amphioxus lanceolatus*. Morphol. Jahrb. Bd. II, 1876.
14. Schneider A. Beiträge zur vergleichenden Anatomie der Wirbelthiere. Berlin (Reimer) 1879.
15. Hatschek B. Studien über Entwicklung des *Amphioxus*. Wien (Hölder) 1881.
16. Rohon J. V. Untersuchungen über *Amphioxus lanceolatus*. Denkschriften der kais. Akademie der Wissensch. in Wien, Math.-naturw. Cl., Bd. 45, 1882.
17. Ray Lankester E. Contributions to the knowledge of *Amphioxus lanceolatus*. Quart. Journ. of Microsc. Science. Vol. 29, 1889.
18. Kupffer C. Die Entwicklung von *Petromyzon Planeri*. Arch. f. mikrosk. Anat. Bd. 25, 1890.
19. Rohde E. Histologische Untersuchungen über das Nervensystem des *Amphioxus*. Zoologische Beiträge von A. Schneider. Bd. II. Breslau, 1890.
20. Lwoff B. Über Bau und Entwicklung der Chorda von *Amphioxus*. Mittheilungen aus der zoolog. Station zu Neapel. Bd. 9, 1890.
21. — (Lvoff). Vergleichend anatomische Studien über die Chorda und die Chordascheide. Bull. de la Société Impér. des Naturalistes de Moscou. 1887, Nr. 2.
22. Platt Julia. Fibres connecting the Central Nervous System and Chorda in *Amphioxus*. Anatom. Anzeiger, 7. Jahrgang, 1892, S. 282.
23. Lwoff B. Über den Zusammenhang von Markrohr und Chorda beim *Amphioxus* und ähnliche Verhältnisse bei den Anneliden. Zeitschr. f. wissensch. Zoologie, Bd. 56, 1893.
24. Klaatsch H. Beiträge zur vergleichenden Anatomie der Wirbelsäule. I. und III. Morphol. Jahrb. Bd. 19, 1892 und Bd. 22, 1895.

25. Claus C. Über die Herkunft der die Chordascheide der Haie begrenzenden äusseren Elastica. Anzeiger der kais. Akademie der Wissensch. in Wien. Math.-naturwissensch. Cl., 21. Jahrgang, 1894, S. 118.

26. Ebner V. v. Über eine optische Reaction der Bindesubstanzen auf Phenole. Diese Sitzungsber., Bd. 103, S. 162 (1894).

27. — Über den feineren Bau der Chorda dorsalis der Cyclostomen. Ebenda Bd. 104, S. 7 (1895).

28. — Über den feineren Bau der Chorda dorsalis von *Myxine*, nebst weiteren Bemerkungen über die Chorda von *Ammocoetes*. Ebenda Bd. 104, S. 124 (1895).

29. — Über den feineren Bau der Chorda dorsalis von *Acipenser*. Ebenda Bd. 104, S. 149 (1895).

30. Joseph H. Über das Achsenskelet des *Amphioxus*. Zeitschrift für wissensch. Zoologie. Bd. 59, S. 511 (1895).

Erklärung der Abbildungen.

Tafel I.

Fig. 1. Durch Schütteln in Wasser isolirtes Chordaplättchen von einem in Thymolwasser mehrere Tage macerirten *Amphioxus* in drei verschiedenen Stellungen zwischen gekreuzten Nicols über einer Gypsplatte Roth I. *O.* Vergrösserung $^{40}/_{1}$.

PP und *AA* Richtung der Polarisationsebenen des Polarisators und Analysators. *MM* Richtung der ersten Mittellinie der Gypsplatte (Additionsrichtung).

Fig. 2. Isolirtes Chordaplättchen von einem durch 6 Monate in Thymolwasser macerirten Thiere mit Congoroth gefärbt. Die doppelbrechenden Bänder roth, die einfachbrechenden fast farblos. Vergr. $^{80}/_{1}$.

Fig. 3. Stück eines durch Schütteln isolirten und dabei zerrissenen Chordaplättchens. Haemalaunfärbung. *E* Stück der Elastica interna; *a* einfachbrechende, *b* doppelbrechende (in Haemalaun gefärbte) Bänder; *c* körnige Linie in der Mitte der einfachbrechenden Bänder; *d* Gruppe isolirter Faserstücke; *s* Spalten zwischen den Fasern. Vergrösserung $^{470}/_{1}$.

Fig. 4. Chordaplättchen isolirt, wie Präparat zu Fig. 1. Congofärbung. Vergrösserung $^{60}/_{1}$.

Fig. 5. Gruppe von drei Chordaplättchen, isolirt wie Präparat zu Fig. 1. *S* Spaltung, welche durch alle drei Plättchen geht; längs derselben theilweise isolirte Fasern; *S'* Spalte im oberen Plättchen; *S''* feine Spalten zwischen den Fasern der Plättchen. Vergr. $^{90}/_{1}$.

Fig. 6. Querschnitt durch den vorderen Rumpftheil eines etwa 30 *mm* langen *Amphioxus*. Alkoholhärtung. Celloidineinbettung. Haematoxylin (Delafield). Eosin. Dammarlack. Vergr. $^{120}/_{1}$.

R. Rückenmark, Dsp. dorsaler Spinalnerv, Vsp. Ventraler Spinalnerv; Epf. Ependymfaser; Dr. Dorsaler Chordaraum, darüber das Müller'sche Gewebe und die dorsalen Längsfasern; Chk. Chordakörperchen, beziehungsweise deren Kerne; E. Elastica interna; Chfs. Chordafaserscheide; Sc. B. Skeletbildendes Bindegewebe; Ge. Grenzepithel; Chp. Chordaplatte (etwas schematisirt dargestellt, da die Platten am Schnitte theilweise zerrissen waren); Vr. Ventraler Chordaraum, darunter das Müller'sche Gewebe; Ke. Epithel des Kiemendarmes.

Tafel II.

Die Figuren 7—15 wurden nach Serienschnitten gezeichnet, die von 43 – 45 *mm* langen Thieren stammen, welche in Sublimat-Salpetersäure (5%) fixirt, in Celloidin eingebettet, mit Haemalaun oder Haematoxylin und Eosin gefärbt und in Dammarlack eingeschlossen waren. Schnittdicke 15 μ.

Fig. 7. Querschnitt durch den mittleren Rumpftheil. Vergr. $^{320}/_{1}$.

R. Rückenmark; Lm. Limitans des Rückenmarkes; Epf. Ependymfaser; V. S. Ventraler Spinalnerv; Dlf. Dorsale Längsfasern; Dr. Dorsaler Chordaraum mit Müller'schem Gewebe; L. Loch der Chordascheide mit dem ausfüllenden Fasergewebe; Chfs. Chordafaserscheide; E. Elastica interna; Sc. B. Skeletbildendes Bindegewebe; Ge. Grenzepithel; Chp. Chordaplatten.

Fig. 8. Sagittalschnitt im Bereiche der Löcher der Chordascheide, von welchen drei dargestellt sind. Vergr. $^{320}/_{1}$.

R. Rückenmark; Epf. Ependymfasern· Chfs. Chordafaserscheide; Sc. B. Skeletbildendes Bindegewebe; L. Loch der Chordafaserscheide; E. Elastica interna; Lm. Limitans des Rückenmarkes; F. Einzelne Fasern am dorsalen Rande der Chordaplatten; Chp. Chordaplatten; die Punkte sind die Querschnitte der Fasern der Platten; H. Homogene Chordaplatte.

Fig. 9. Sagittalschnitt, etwas weiter medialwärts, als der in Fig. 8 dargestellte, durch die Region der in Fig. 7 mit Epf. bezeichneten Ependymfasern. Vergr. $^{320}/_{1}$.

R. Rückenmark; Epf. Ependymfasern; Lm. Limitans des Rückenmarkes; Sc. B. Skeletbildendes Bindegewebe; Chfs. Chordafaserscheide; Dlf. Dorsale Längsfasern; Mz. Zellen des Müller'schen Gewebes; F. Einzelne Fasern am dorsalen Rande der Chordaplatten Chp. Chordaplatten, wie in Fig. 8.

Tafel III.

Fig. 10. Frontalschnitt durch den dorsalsten Theil der Chorda von der Dorsalseite gesehen. Im unteren Theile geht der Schnitt gerade durch die dorsalen Längsfasern (Dlf.), welche bis zum medialen Theile der Löcher (L.) reichen. Im oberen Theile geht der Schnitt etwas weiter ventralwärts und zeigt die Zellen des dorsalen Müller'schen Gewebes (D. Mz.), welche im unteren Theile des Schnittes durch die Längsfasern durchschimmern. Durch die Chordafaserscheide (Chfs.) schimmern zwischen den Löchern die Ansätze der Chordaplatten in Form von dunklen Streifen, besonders an der linken Seite durch. Im oberen Theile des Schnittes ist der Rand einer Chordaplatte in der ganzen Breite der Chorda zu sehen. Vergr. $^{320}/_{1}$.

Sc. B. Skeletbildendes Bindegewebe; V. S. Ventraler Spinalnerv. —

Fig. 11. Frontalschnitt, etwas mehr ventralwärts als Fig. 10. Vergr. $^{320}/_{1}$.
Ge. Grenzepithel; Sc. B. Skeletbildendes Bindegewebe; Chfs. Chordafaserscheide; E. Elastica interna; Chk. Chordakörperchen Chp. Chordaplatten.

Tafel IV.

Fig. 12. Theil eines Frontalschnittes ungefähr durch die dorso-ventrale Mitte der Chorda. Vergr. $^{320}/_{1}$.
Die Chordaplatten (Chp.) haben sich im Zusammenhange mit der Elastica (E.) von der Faserscheide (Chf.) losgelöst. Ge. Grenzepithel.

Fig. 13. Theil eines Frontalschnittes ungefähr durch die dorso-ventrale Mitte der Chorda. Vergr. $^{650}/_{1}$.
Die Chordaplatten sind bis auf eine knapp an ihrer Insertion an der Elastica abgerissen. Chp. Chordaplatte; E. Elastica mit den Resten der Chordaplatten; Chfs. Faserscheide; Sc. B. Skeletbildendes Bindegewebe; Ge. Grenzepithel.

Fig. 14. Frontalschnitt durch den ventralsten Theil der Chorda von der Dorsalseite gesehen. Vergr. $^{320}/_{1}$.
Im untersten Theile des Schnittes, in der Mitte, die ventralen Müller'schen Zellen (V. Mz.), weiter oben die ventralen Längsfasern (Vlf.) durch dieselben durchschimmernd. Etwas unter der Mitte der Zeichnung der ventrale Rand einer Chordaplatte als dunkle Linie quer durchgehend. Seitlich, besonders rechts, zahlreiche Insertionen von Chordaplatten (Chp.), dazwischen Chordakörperchen (Chk.). Nach aussen davon die fast tangential angeschnittene Chordascheide (Chfs.).

Fig. 15. Theil eines Frontalschnittes etwas dorsal von dem in der vorhergehenden Figur abgebildeten. Vergr. $^{320}/_{1}$.
Chordakörperchen (Chk.) zwischen den Insertionspunkten der Chordaplatten (Chp.) an der Elastica (E.). Chfs. Faserscheide; Sc. B. Skeletbildendes Bindegewebe; Ge. Grenzepithel.

Fig. 16. Dorsaler Theil einer aufgeschlitzten und nach Entfernung der anhängenden Gewebe horizontal ausgebreiteten Faserscheide der Chorda. L. Löcher. Vergr. $^{120}/_{1}$.

Fig. 17. Frontalschnitt durch die Chordascheide eines in 10% Formalinlösung conservirten Thieres. Präparat in Wasser. Vergr. $^{800}/_{1}$.
Chfs. Faserscheide; Sc. B. Skeletbildendes Bindegewebe; Ge. Grenzepithel.

XXI. SITZUNG VOM 24. OCTOBER 1895.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Das k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium »Marine-Section« theilt ein Telegramm des Commandos S. M. Schiffes »Pola« mit, laut welchem letzteres mit der wissenschaftlichen Expedition ins Rothe Meer am 18. d. M. Nachmittag wohlbehalten in Suez eingelaufen ist.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus: Herr Prof. C. Weierstrass in Berlin für seine Wahl zum Ehrenmitgliede — und Herr Director H. Seeliger in München für seine Wahl zum correspondirenden Mitgliede dieser Classe im Auslande.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach legt eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Dr. Josef Ritter v. Geitler vor, betitelt: »Schwingungsvorgang in complicirten Erregern Hertz'scher Wellen«. (II. Mittheilung.)

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung der Herren Regierungsrath Dr. J. M. Eder und E. Valenta in Wien: »Über das rothe Spectrum des Argons«.

Ferner legt Herr Hofrath v. Lang eine Arbeit vor, betitelt: »Interferenzversuch mit elektrischen Wellen«.

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitäts-Sternwarte in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Untersuchungen über die Grösse und Helligkeit der Kometen und ihrer Schweife. I. Die Kometen bis zum Jahre 1760.«

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung von Eduard Mazelle, Adjunct am k. k. astronom.-meteorolog. Observatorium in Triest, betitelt: »Beitrag zur Bestimmung des täglichen Ganges der Veränderlichkeit der Lufttemperatur.«

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitäts-Sternwarte in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Untersuchungen über die Grösse und Helligkeit der Kometen und ihrer Schweife. I. Die Kometen bis zum Jahre 1760.«

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung von Eduard Mazelle, Adjunct am k. k. astronom.-meteorolog. Observatorium in Triest, betitelt: »Beitrag zur Bestimmung des täglichen Ganges der Veränderlichkeit der Lufttemperatur.«

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

XXII. SITZUNG VOM 7. NOVEMBER 1895.

Erschienen sind Heft VII (Juli 1895), Abtheilung II. a. des 104. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft IX (November 1895) des 16. Bandes der Monatshefte für Chemie.

Das k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium »Marine-Section« theilt ein Telegramm des Commandos S. M. Schiffes »Pola« mit, laut welchem letzteres mit der wissenschaftlichen Expedition ins Rothe Meer am 2. d. M. Nachmittag wohlbehalten in Djeddah eingelaufen ist.

Sir Archibald Geikie in London spricht den Dank aus für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Der Secretär legt eine Abhandlung von Dr. Wilhelm Sigmund in Prag: »Über die Einwirkung des Ozons auf die Pflanze« vor.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Universitäts-Laboratorium von Herrn Dr. J. Herzig ausgeführte Arbeit: »Über Haematoxylin und Brasilin« (III. Abhandlung).

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung der Herren Regierungsrath Dr. J. M. Eder und E. Valenta in Wien: »Über die Spectren von Kupfer, Silber und Gold«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Albert Ier, Prince Souverain de Monaco, Résultats des Campagnes Scientifiques accomplies sur Son Yacht »l'Hirondelle«. Publiés sous la direction avec le concours du Baron Jules de Guerne, chargé des Travaux zoologiques à bord. Fascicule VIII. Zoanthaires provenant des campagnes du Yacht »l'Hirondelle« (Golfe de Gascogne, Açores, Terre-Neuve) (avec deux planches) par E. Jourdan. — Fascicule IX. Contribution à l'étude des Céphalopodes de l'Atlantique Nord (avec six planches) par L. Joubin. Imprimerie de Monaco, 1895; Folio.

XXIII. SITZUNG VOM 14. NOVEMBER 1895.

Erschienen ist Heft V—VII (Mai—Juli 1895), Abtheilung I, des 104. Bandes der Sitzungsberichte.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Höchster Siedepunkt und kritische Temperatur«.

Herr Prof. Dr. E. Richter in Graz erstattet einen vorläufigen Bericht über seine im Sommer l. J. mit Unterstützung der kaiserl. Akademie der Wissenschaften unternommene Reise nach Norwegen.

Der Secretär theilt mit, dass das in der Sitzung vom 17. März 1892 behufs Wahrung der Priorität vorgelegte versiegelte Schreiben des Prof. Dr. Richard Godeffroy in Wien, mit der Aufschrift: »Zur Constitution der Kohlenhydrate« nach erfolgtem Ableben des Einsenders von dessen Gattin Frau Adele Godeffroy zurückgezogen wurde.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Bern von den Herren St. v. Kostanecki und J. Tambor: »Über einen weiteren synthetischen Versuch in der Gentisinreihe«.

XXIV. SITZUNG VOM 21. NOVEMBER 1895.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Dr. Anton Lampa in Wien vor: »Über die Bestimmung der Dielektricitätsconstante eines anisotropen Stoffes nach einer beliebigen Richtung aus den Dielektricitätsconstanten nach den Hauptrichtungen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bosscha J., Christian Huygens. Rede, gehalten am 200. Gedächtnisstage seines Lebensendes zu Haarlem am 8. Juli 1895. Aus dem Holländischen übersetzt von Th. W. Engelmann. Leipzig, 1895; 8°.

Cabreira Th., Principios de Stereochimica. Lisboa, 1894; 8°.

Hinrichs G. D., The true atomic weights of the chemical elements and the unity of matter. (With plates and diagrams.) St. Louis, Mo., U. S., 1894; 8°.

Sacco F., Essai sur l'orogénie de la terre. Turin, 1895; 8°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CIV. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

XXV. SITZUNG VOM 5. DECEMBER 1895.

Der Secretär legt den akademischen Almanach für das Jahr 1895, ferner das erschienene Heft VIII (October 1895), Abtheilung II. b. des 104. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für medicinische Chemie der k. k. Universität in Krakau von Dr. Michael Seńkowski: »Zur Kenntniss der Constitution der Cholsäure«.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Dr. Max Margules in Wien: »Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen« vor.

Herr Franz Karl Lukas, k. k. Rechnungs-Official in Wien, ersucht um Eröffnung seines in der Sitzung dieser Classe vom 7. März d. J. behufs Wahrung der Priorität vorgelegten versiegelten Schreibens mit der Aufschrift: »Rotationsreihen«, indem derselbe zugleich einen Abdruck seiner eben erschienenen Publication: »Zur Untersuchung biologischer Erscheinungen« überreicht, worin dieser Gegenstand behandelt worden ist.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss des tropischen Regens«.

Herr Hofrath Wiesner legt ferner eine von Herrn A. Stift, Adjunct am chemischen Laboratorium der Versuchsstation für Zuckerindustrie in Wien, ausgeführte Arbeit über die chemische Zusammensetzung des Blüthenstaubes der Runkelrübe vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht eine Abhandlung: »Über Dirichlet'sche Reihen«.

Der Vorsitzende bringt den wesentlichen Inhalt zweier brieflicher Mittheilungen zur Kenntniss, welche von dem wissenschaftlichen Leiter der Expedition S. M. Schiffes »Pola« im Rothen Meere, Herrn Hofrath Director F. Steindachner, w. M., aus Djeddah ddo. 9. November 1895 eingelangt sind.

XXVI. SITZUNG VOM 12. DECEMBER 1895.

Erschienen ist Heft VIII (October 1895), Abtheilung I des 104. Bandes der Sitzungsberichte.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine von den Herren Prof. Dr. J. Mauthner und Prof. Dr. W. Suida in Wien ausgeführte Arbeit: »Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins« (III. Abhandlung).

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: »Zur Kenntniss der gefärbten Rosanilinbasen«, von Prof. Dr. G. v. Georgievics.

Der Secretär legt ein von Herrn W. Ebert in Genf eingesendetes versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, welches die Aufschrift führt: »Reduction des Dreikörperproblems in der Ebene auf die Radiivectoren«.

Über Ansuchen des Herrn Franz Carl Lukas, k. k. Rechnungs-Officials in Wien, wird dessen in der Sitzung dieser Classe vom 7. März l. J. behufs Wahrung der Priorität vorgelegtes versiegeltes Schreiben mit der Aufschrift: »Rotationsreihen« eröffnet. Der auszugsweise Inhalt desselben wird zur Veröffentlichung in dem akademischen Anzeiger bestimmt.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

The Analyst, the Organ of the Society of Public Analyst, a monthly Journal devoted to the advancement of Analytical Chemistry. Volume XX, No. 226—237 (January to December 1895). London, 1895; 8°.

XXVII. SITZUNG VOM 19. DECEMBER 1895.

Erschienen ist der 62. Band (Jahrgang 1895) der Denkschriften dieser Classe, ferner die daraus veranstaltete Collectivausgabe der Tiefseeberichte (IV. Reihe).

Der Secretär legt das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag übersendete Werk: »Die Liparischen Inseln. V. Filicuri« vor.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt 9 Fortsetzungen seiner neuesten Mondarbeiten.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Herrn Albin Keiter: »Über die Tragkraft stabförmiger Elektromagnete«.

Herr Prof. L. Mrazec von der Universität in Bukarest übersendet eine Mittheilung: »Über die Anthracitbildungen des südlichen Abhanges der Südkarpathen«.

Herr Victor Grünberg, Assistent der Lehrkanzel für Physik an der k. k. technischen Hochschule in Brünn, übersendet eine Mittheilung über einen leichttransportablen Apparat für den Petrographen zur raschen Bestimmung des specifischen Gewichtes eines Minerals (Gesteins).

Das w. M. Oberbergrath Dr. E. v. Mojsisovics legt eine gemeinsam mit den Herren Prof. Dr. W. Waagen und Dr. C. Diener ausgeführte Arbeit: »Entwurf einer Gliederung der pelagischen Sedimente des Triassystems« vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium von Dr. W. Meyerhoffer: »Über reciproke Salzpaare. I. Theorie der reciproken Salzpaare mit besonderer Berücksichtigung von Salmiak und Natriumnitrat«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht eine Abhandlung: »Über das Nichtverschwinden der Dirichlet'schen Reihen mit reellen Gliedern«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung der Herren Regierungsrath Dr. J. M. Eder und E. Valenta in Wien: »Über drei verschiedene Spectren des Argon«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln, V. Filicuri. Prag, 1895; Folio.

Vlaicu Arseniu, Merceologia si Technologia pentru scolele comerciale, profesionale si studiu privat. Brasov, 1895; 8°.

Stanford University Library
Stanford, California

In order that others may use this book, please return it as soon as possible, but not later than the date due.